

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

**NOTIFICATION CONCERNING
 SUBMISSION OR TRANSMITTAL
 OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
 67056 Ludwigshafen
 Germany

Date of mailing (day/month/year) 08 September 2003 (08.09.03)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0000053860	
International application No. PCT/EP03/08191	International filing date (day/month/year) 25 July 2003 (25.07.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 20 August 2002 (20.08.02)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
20 Augu 2002 (20.08.02)	102 38 994.2	DE	29 Augu 2003 (29.08.03)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338-7080	Authorized officer Chantal AUMAITRE Telephone No. (41-22) 338 8669
---	--

DT05 Rec'd PCT/PTO 02 FEB 2005

DOCKET NO.: 264740US0X PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Matthias KRIEGER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/08191

INTERNATIONAL FILING DATE: July 25, 2003

FOR: RYLENE DYES

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 38 994.2	20 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/08191. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/522990
53860
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10 Rec'd PCT/PTC 02 FEB 2005

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 29 AUG 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 38 994.2

Anmeldetag: 20. August 2002

Anmelder/Inhaber: BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Rylenfarbstoffe

IPC: C 09 B 3/68

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

Patentansprüche

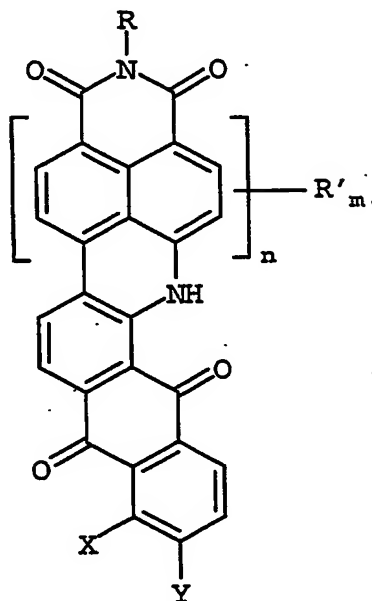
1. Rylenefarbstoffe der allgemeinen Formel I

5

10

15

20



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

25

R Wasserstoff;

30

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Carboxy, Sulfo, Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

35

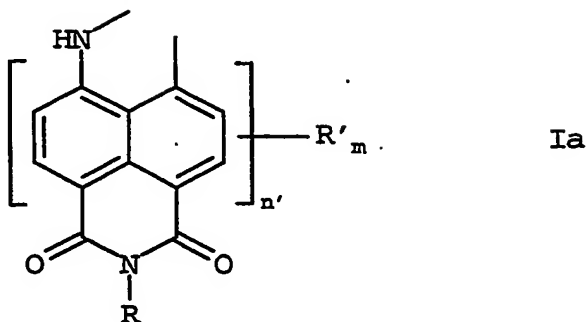
40

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

2

- 5 Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Carboxy, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano und/oder Carboxy substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- R' Brom; Cyano; -NR³₂;
- 10 Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder -NHCOR² substituiert sein kann;
- 15 C₃-C₁₈-Alk-1-ynyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch -COOR¹, -SO₃R¹, Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkyl, Aryl und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis
- 20 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;
- 25 R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy und/oder Cyano substituiert sein kann;
- 30 R³ Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy und/oder Cyano substituiert sein kann; beide Reste R³ zu einem das Stickstoffatom enthaltenden und über dieses gebundenen 5- bis 7-gliedrigen, heterocyclischen Rest verbunden;
- 35 X, Y beide Wasserstoff oder unter Ausbildung eines Sechsrings miteinander verbunden zu einem Rest der Formel Ia
- 40
- 45

3



wobei X der Gruppe -NH- und Y der weiteren freien chemischen Bindung entspricht;

n 2, 3, 4 oder zusätzlich 1, wenn X und Y einen Rest der Formel Ia bedeuten;

n' 1 bis 4;

m 0 bis 6.

2. Rylenfarbstoffe der Formel I nach Anspruch 1, in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Hydroxy, Cyano, -CONHR² und/oder -NHCOR² ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

R' Brom oder Aryloxy, das ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann;

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

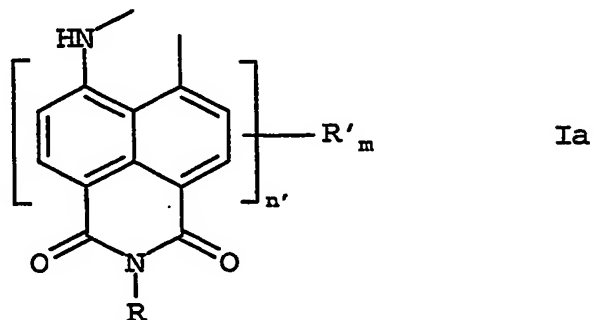
R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann;

4

X, Y beide Wasserstoff oder unter Ausbildung eines Sechsrings miteinander verbunden zu einem Rest der Formel Ia

5

10



15

wobei X der Gruppe -NH- und Y der weiteren freien chemischen Bindung entspricht;

20

n 2, 3, 4 oder zusätzlich 1, wenn X und Y einen Rest der Formel Ia bedeuten;

n' 1 bis 4;

25

m 0 bis 6.

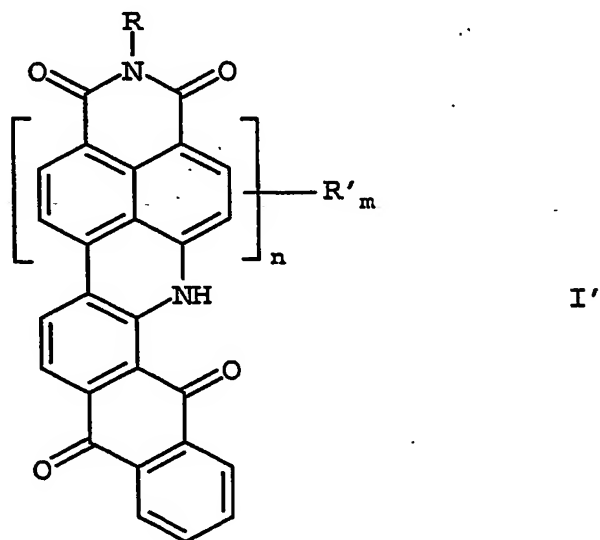
3. Verfahren zur Herstellung von Rylensfarbstoffen der allgemeinen Formel I'

30

35

40

45



in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

5

R Wasserstoff;

5 C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Carboxy, Sulfo, Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert
10 sein kann;

15 C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Carboxy, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch
20 C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano oder Carboxy substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

R' Brom; Cyano; -NR³₂;

25 Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder -NHCOR² substituiert sein kann;

30 C₃-C₁₈-Alk-1-ynyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch -COOR¹, -SO₃R¹, Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkyl, Aryl und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis
35 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

40 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiert sein kann;

45 R³ Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy und/oder Cyano substituiert sein kann; beide Reste R³ zu einem das

6

Stickstoffatom enthaltenden und über dieses gebundenen 5- bis 7-gliedrigen, heterocyclischen Rest verbunden;

n 2, 3 oder 4;

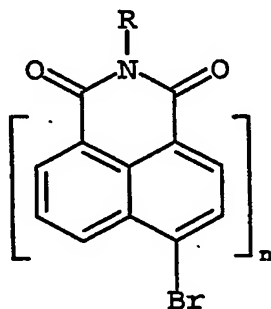
5

m 0 bis 6,

dadurch gekennzeichnet, daß man

- 10 a) ein in peri-Position monobromiertes Rylenderivat der allgemeinen Formel II'

15



II'

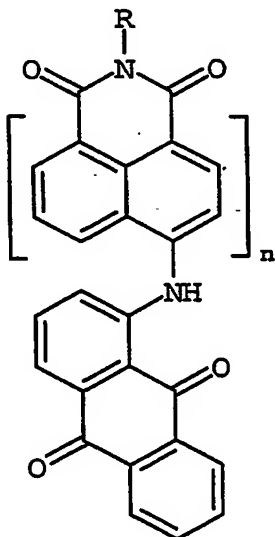
20

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer Kreuzkupplungsreaktion mit 1-Aminoanthrachinon umgesetzt,

25

- b) das in Schritt a) gebildete Rylenanthramin der allgemeinen Formel III'

30



35

III'

40

45

7

in Gegenwart eines polaren organischen Lösungsmittels und einer Base zum im Rylenkern unsubstituierten Rylenfarbstoff der Formel I', in der m gleich 0 ist, cyclisiert sowie

5

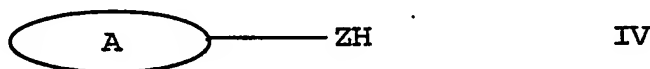
- c) gewünschtenfalls den in Schritt b) erhaltenen im Rylenkern unsubstituierten Rylenfarbstoff I' durch Umsetzung mit elementarem Brom in den im Rylenkern bromierten Rylenfarbstoff der Formel I', in der R' Brom bedeutet und m ungleich 0 ist, überführt und

10

- d) gewünschtenfalls den in Schritt c) erhaltenen im Rylenkern bromierten Rylenfarbstoff I'

15

- d1) durch Umsetzung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV



20

in der Z Sauerstoff oder Schwefel und der Ring A einen Aryl- oder Hetarylrest, der jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder -NHCOR² substituiert sein kann, bedeuten,

25

in Gegenwart eines inerten stickstoffbasischen organischen Lösungsmittels und einer Base in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I', in der R' Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder -NHCOR² substituiert sein kann, bedeutet und m ungleich 0 ist,

30

- d2) durch Umsetzung mit Kupfer(I)cyanid in Gegenwart eines dipolar-aprotischen organischen Lösungsmittels in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I', in der R' Cyano bedeutet und m ungleich 0 ist,

35

- d3) durch Umsetzung mit einem Alkin der allgemeinen Formel V

40



45

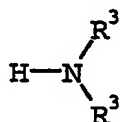
in der R'' einen C₁-C₁₆-Alkylrest, der durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und durch -COOR¹, -SO₃R¹,

8

Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkyl, Aryl und/
oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis
7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Hetero-
atome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehr-
fach substituiert sein kann, bedeutet,

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungs-
mittels, eines Palladiumkomplexes als Katalysator, eines
Kupfersalzes als Cokatalysator und einer Base in den im
Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I',
in der R' -C≡C-R'' bedeutet und m ungleich 0 ist, oder

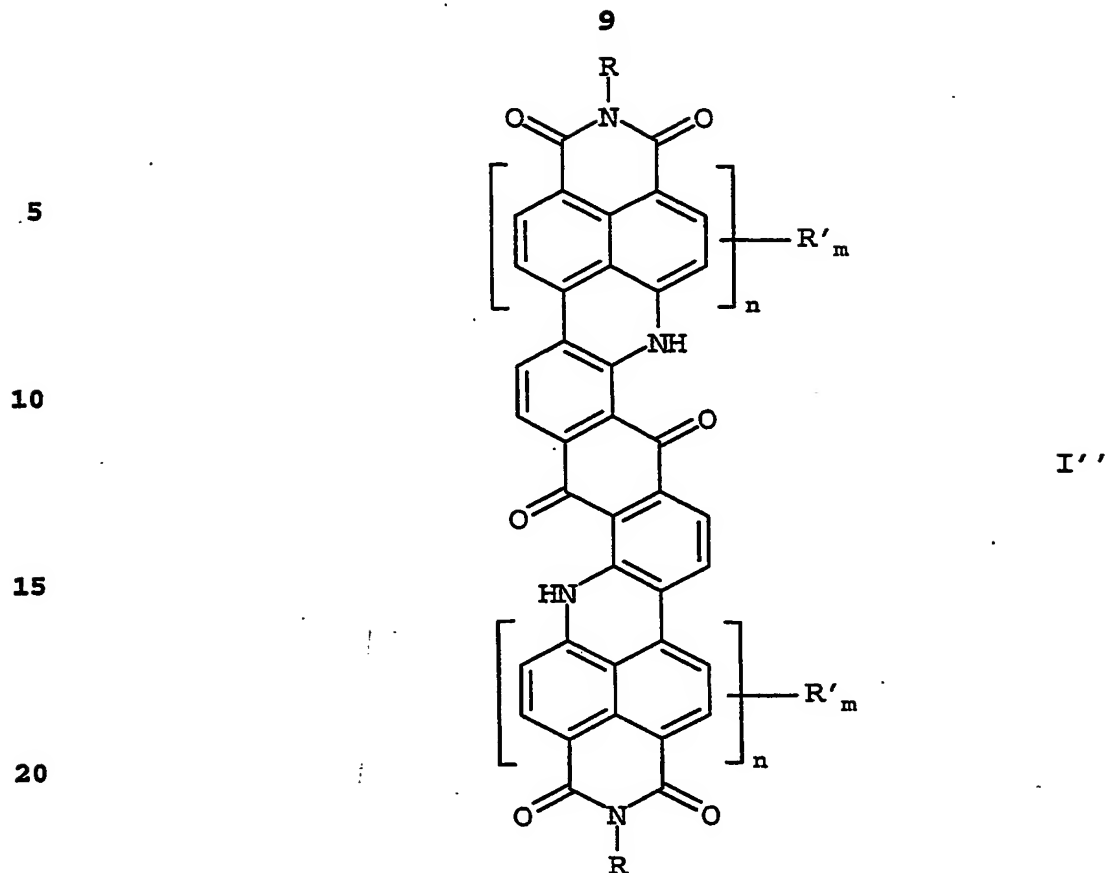
d4) durch Umsetzung mit Ammoniak oder einem Amin der allge-
meinen Formel VI



VI

in Gegenwart eines dipolar-aprotischen organischen
Lösungsmittels in den im Rylenkern substituierten Rylen-
farbstoff der Formel I', in der R' -NR³₂ bedeutet und m
ungleich 0 ist, überführt.

4. Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Rylenfarbstoffen
der allgemeinen Formel I''



in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R Wasserstoff;

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Carboxy, Sulfo, Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Carboxy, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano und/

10

oder Carboxy substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

R' Brom; Cyano; $-NR^3_2$;

5

Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Cyano, $-CONHR^2$ und/oder $-NHCOR^2$ substituiert sein kann;

10

C_3 - C_{18} -Alk-1-ynyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-CO-$ und/oder $-SO_2-$ unterbrochen sein kann und das durch $-COOR^1$, $-SO_3R^1$, Hydroxy, Cyano, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, Aryl und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

15

20

R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl;

R^2 Wasserstoff; C_1 - C_{18} -Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Halogen, Hydroxy und/oder Cyano substituiert sein kann;

25

R^3 Wasserstoff; C_1 - C_{18} -Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Halogen, Hydroxy und/oder Cyano substituiert sein kann; beide Reste R^3 zu einem das Stickstoffatom enthaltenden und über dieses gebundenen 5- bis 7-gliedrigen, heterocyclischen Rest verbunden;

30

n 1, 2, 3 oder 4;

m 0 bis 6,

35

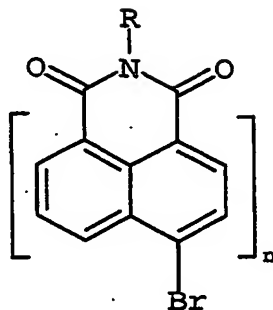
dadurch gekennzeichnet, daß man

a) ein in peri-Position monobromiertes Rylenderivat der allgemeinen Formel II'

40

45

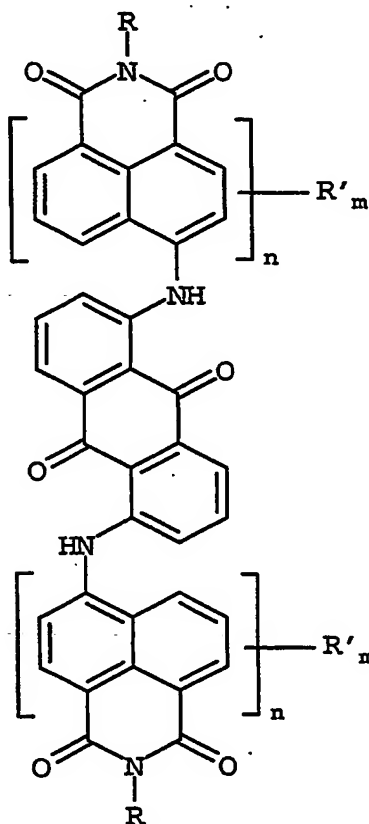
11



II'

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer zweifachen Kreuzkupplungsreaktion mit 1,5-Diaminoanthrachinon umgesetzt,

b) das in Schritt a) gebildete Rylenanthramin der allgemeinen Formel III''

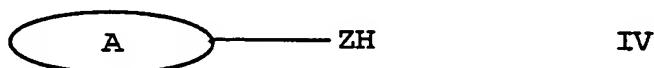


III''

in Gegenwart eines polaren organischen Lösungsmittels und einer Base zu dem Rylensfarbstoff der Formel I'', in der m gleich 0 ist, cyclisiert sowie

12

- 5 c) gewünschtenfalls den in Schritt b) erhaltenen im Rylenkern unsubstituierten Rylenfarbstoff I' durch Umsetzung mit elementarem Brom in den im Rylenkern bromierten Rylenfarbstoff der Formel I'', in der R' Brom bedeutet und m ungleich 0 ist, überführt und
- d) gewünschtenfalls den in Schritt c) erhaltenen im Rylenkern bromierten Rylenfarbstoff I''
- 10 d1) durch Umsetzung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV



- 15 in der Z Sauerstoff oder Schwefel und der Ring A einen Aryl- oder Hetarylrest, der jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder -NHCOR² substituiert sein kann, bedeuten,
- 20

- 25 in Gegenwart eines inerten stickstoffbasischen organischen Lösungsmittels und einer Base in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I'', in der R' Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder -NHCOR² substituiert sein kann, bedeutet und m ungleich 0 ist,

- 30 d2) durch Umsetzung mit Kupfer(I)cyanid in Gegenwart eines dipolar-aprotischen organischen Lösungsmittels in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I'', in der R' Cyano bedeutet und m ungleich 0 ist,

- 35 d3) durch Umsetzung mit einem Alkin der allgemeinen Formel V



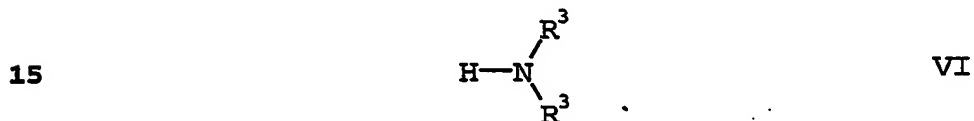
- 40 in der R'' einen C₁-C₁₆-Alkylrest, der durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und durch -COOR¹, -SO₃R¹, Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkyl, Aryl und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis
- 45 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Hetero-

13

atome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, bedeutet,

5 in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Palladiumkomplexes als Katalysator, eines Kupfersalzes als Cokatalysator und einer Base in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I'', in der R' -C≡C-R'' bedeutet und m ungleich 0 ist, oder

10 d4) durch Umsetzung mit Ammoniak oder einem Amin der allgemeinen Formel VI



20 in Gegenwart eines dipolar-aprotischen organischen Lösungsmittels in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I'', in der R' -NR³₂ bedeutet und m ungleich 0 ist, überführt.

5. Verfahren zur Herstellung von asymmetrischen Rylenfarbstoffen der allgemeinen Formel I'''

25

30

35

40

45

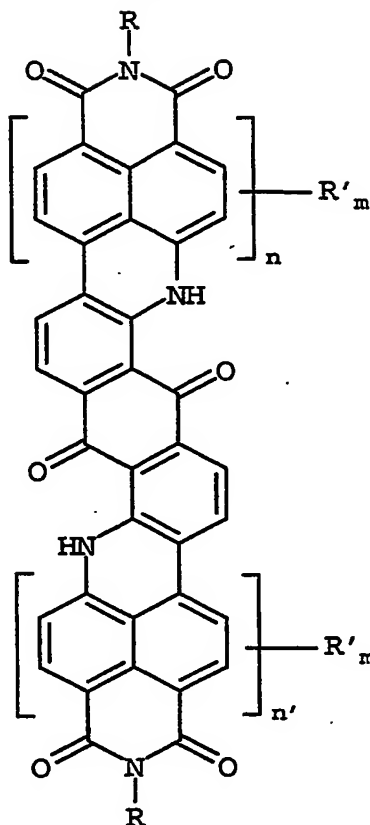
14

5

10

15

20



in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

25

R Wasserstoff;

30

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Carboxy, Sulfo, Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

35

40

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

45

Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Carboxy, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano und/

15

oder Carboxy substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

R' Brom; Cyano; $-NR^3_2$;

5

Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Cyano, $-CONHR^2$ und/oder $-NHCOR^2$ substituiert sein kann;

10

C_3 - C_{18} -Alk-1-ynyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-CO-$ und/oder $-SO_2-$ unterbrochen sein kann und das durch $-COOR^1$, $-SO_3R^1$, Hydroxy, Cyano, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, Aryl und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

15

20 R¹ Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl;

R² Wasserstoff; C_1 - C_{18} -Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Halogen, Hydroxy und/oder Cyano substituiert sein kann;

25

R³ Wasserstoff; C_1 - C_{18} -Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Halogen, Hydroxy und/oder Cyano substituiert sein kann; beide Reste R³ zu einem das Stickstoffatom enthaltenden und über dieses gebundenen 5- bis 7-gliedrigen, heterocyclischen Rest verbunden;

30

n, n' 1, 2, 3 oder 4, wobei $n \neq n'$ ist;

m 0 bis 6,

35

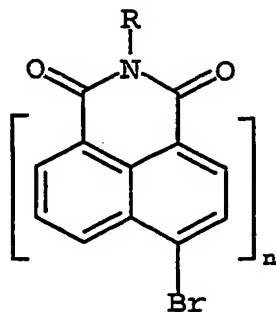
dadurch gekennzeichnet, daß man

al) ein in peri-Position monobromiertes Rylenderivat der allgemeinen Formel II'

40

45

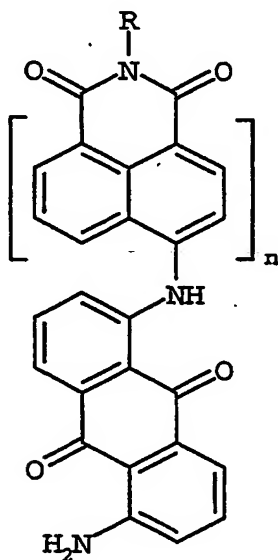
16



II'

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer ersten Kreuzkupplungsreaktion zunächst mit überschüssigem 1,5-Diaminoanthrachinon umgesetzt,

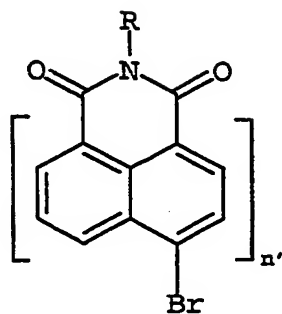
a2) das in Schritt a) gebildete Amino-Rylenanthramin der allgemeinen Formel IIIa



IIIa

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer zweiten Kreuzkupplungsreaktion mit einem in peri-Position monobromierten Rylanderivat der allgemeinen Formel II''

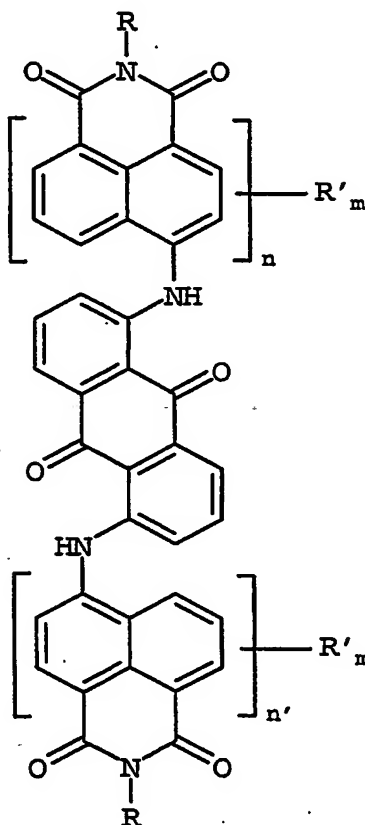
17



II''

umsetzt,

- b) das in Schritt a) gebildete Rylenanthramin der allgemeinen Formel III'''



III'''

in Gegenwart eines polaren organischen Lösungsmittels und einer Base zum im Rylenkern unsubstituierten Rylenfarbstoff der Formel I''', in der m gleich 0 ist, cyclisiert sowie

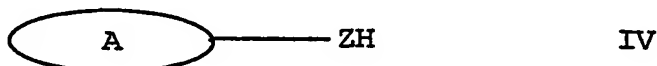
- c) gewünschtenfalls den in Schritt b) erhaltenen im Rylenkern unsubstituierten Rylenfarbstoff I''' durch Umsetzung mit elementarem Brom in den im Rylenkern

18

bromierten Rylenfarbstoff der Formel I''', in der R' Brom bedeutet und m ungleich 0 ist, überführt und

d) gewünschtenfalls den in Schritt c) erhaltenen im Rylenkern bromierten Rylenfarbstoff I'''

d1) durch Umsetzung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV



in der Z Sauerstoff oder Schwefel und der Ring A einen Aryl- oder Hetarylrest, der jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder -NHCOR² substituiert sein kann, bedeuten,

in Gegenwart eines inerten stickstoffbasischen organischen Lösungsmittels und einer Base in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I''', in der R' Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder -NHCOR² substituiert sein kann, bedeutet und m ungleich 0 ist,

d2) durch Umsetzung mit Kupfer(I)cyanid in Gegenwart eines dipolar-aprotischen organischen Lösungsmittels in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I''', in der R' Cyano bedeutet und m ungleich 0 ist,

d3) durch Umsetzung mit einem Alkin der allgemeinen Formel V

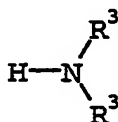


in der R'' einen C₁-C₁₆-Alkylrest, der durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und durch -COOR¹, -SO₃R¹, Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkyl, Aryl und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, bedeutet,

19

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Palladiumkomplexes als Katalysator, eines Kupfersalzes als Cokatalysator und einer Base in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I''', in der R' -C≡C-R'' bedeutet und m ungleich 0 ist, oder

d4) durch Umsetzung mit Ammoniak oder einem Amin der allgemeinen Formel VI



VI

in Gegenwart eines dipolar-aprotischen organischen Lösungsmittels in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I''', in der R' -NR³₂ bedeutet und m ungleich 0 ist, überführt.

20

6. Verwendung von Rylenfarbstoffen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Kunststoffe, Lacke, Druckfarben und oxidische Schichtsysteme eingefärbt werden.
8. Verwendung von Rylenfarbstoffen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 als Dispergierhilfsmittel, Pigmentadditive für organische Pigmente und Zwischenprodukte für die Herstellung von Pigmentadditiven.
9. Verwendung von Rylenfarbstoffen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung farbiger oder im nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbierender wäßriger Polymerisatdispersionen.
10. Verwendung von Rylenfarbstoffen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 als Photoleiter in der Elektrophotographie.

45

Rylenfarbstoffe

Beschreibung

5

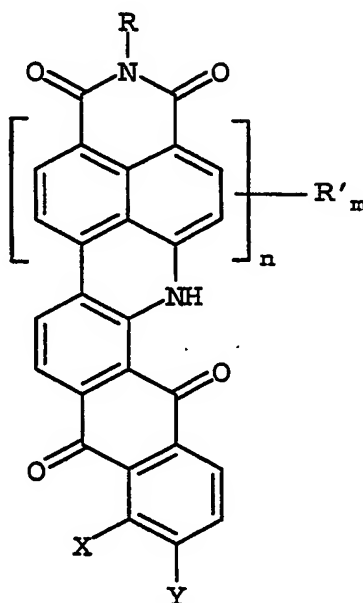
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Rylenfarbstoffe der allgemeinen Formel I

10

15

20

25



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R Wasserstoff;

30

35

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Carboxy, Sulfo, Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

40

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

45

Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Carboxy, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy,

2

Halogen, Hydroxy, Cyano und/oder Carboxy substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

R' Brom; Cyano; $-NR^3_2$;

5

Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Cyano, $-CONHR^2$ und/oder $-NHCOR^2$ substituiert sein kann;

10

C_3 - C_{18} -Alk-1-ynyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-CO-$ und/oder $-SO_2-$ unterbrochen sein kann und das durch $-COOR^1$, $-SO_3R^1$, Hydroxy, Cyano, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, Aryl und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen

15

heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

R¹ Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl;

20

R² Wasserstoff; C_1 - C_{18} -Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Halogen, Hydroxy und/oder Cyano substituiert sein kann;

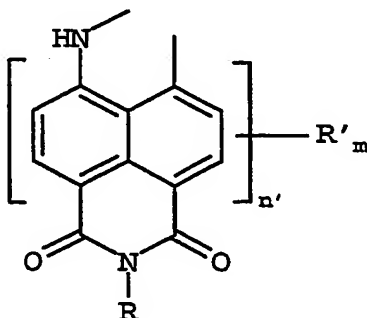
25 R³

Wasserstoff; C_1 - C_{18} -Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Halogen, Hydroxy und/oder Cyano substituiert sein kann; beide Reste R³ zu einem das Stickstoffatom enthaltenden und über dieses gebundenen 5- bis 7-gliedrigen, heterocyclischen Rest verbunden;

30

X, Y beide Wasserstoff oder unter Ausbildung eines Sechsrings miteinander verbunden zu einem Rest der Formel Ia

35



Ia

40

45

wobei X der Gruppe $-NH-$ und Y der weiteren freien chemischen Bindung entspricht;

3

n 2, 3, 4 oder zusätzlich 1, wenn X und Y einen Rest der Formel Ia bedeuten;

n' 1 bis 4;

5

m 0 bis 6,

sowie die Herstellung der Rylenfarbstoffe I und ihre Verwendung zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen

10 Materialien, insbesondere von Kunststoffen, Lacken und Druckfarben, als Dispergierhilfsmittel, Pigmentadditive für organische Pigmente und Zwischenprodukte für die Herstellung von Pigmentadditiven, zur Herstellung farbiger oder im nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbierender wäßriger

15 Polymerisattdispersionen und als Photoleiter in der Elektrophotographie.

Aminoanthrachinon-verknüpfte Rylen-Küpenfarbstoffe sind seit langem bekannt. In den DRP 607 341 und US-A-2 069 663 sind Rylen-Kü-

20 penfarbstoffe auf der Basis von Naphthalindicarbonsäureimiden beschrieben, die Baumwolle aus roter bzw. rotvioletter Küpe blaugrün färben und ausgehend von 4-Bromnaphthalindicarbonsäureanhydrid durch anschließende Imidierung des anhydridischen Kupplungsprodukts mit 1-Aminoanthrachinon hergestellt werden. Aminoant-

25 hrachinon-verknüpfte Rylenfarbstoffe der höheren Homologen des Naphthalins sowie verdoppelte aminonanthrachinon-verknüpfte Rylen-Küpenfarbstoffe sind jedoch nicht bekannt und können auch aufgrund der mit zunehmender Rylenlänge abnehmenden Löslichkeit der Rylendicarbonsäureanhydride nicht nach den für Naphthalindicarbonsäureanhydrid beschriebenen Herstellungsmethoden erhalten werden.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Rylenfarbstoffe bereitzustellen, die im langwelligen, d.h. im roten und infraroten, Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren.

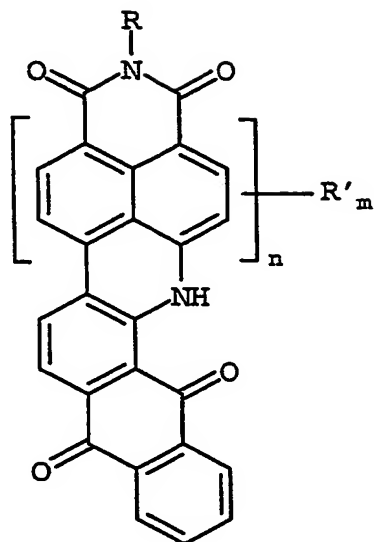
Demgemäß wurden die Rylenfarbstoffe der eingangs definierten Formel I gefunden..

40 Bevorzugte Rylenfarbstoffe sind dem Unteranspruch zu entnehmen.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung der Rylenfarbstoffe der Formel I'

45

4



I'

in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R Wasserstoff;

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Carboxy, Sulfo, Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Carboxy, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano oder Carboxy substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

R' Brom; Cyano; -NR³₂;

Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder -NHCOR² substituiert sein kann;

5

C₃-C₁₈-Alk-1-ynyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch -COOR¹, -SO₃R¹, Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkyl, Aryl und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

10 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiert sein kann;

15 R³ Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy und/oder Cyano substituiert sein kann; beide Reste R³ zu einem das Stickstoffatom enthaltenden und über dieses gebundenen 5- bis 20 7-gliedrigen, heterocyclischen Rest verbunden;

n 2, 3 oder 4;

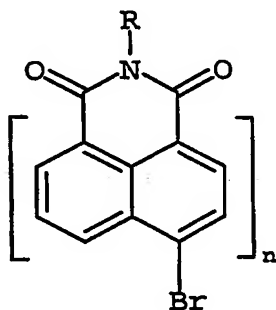
m 0 bis 6,

25

gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) ein in peri-Position monobromiertes Rylenderivat der allgemeinen Formel II'

30



35

II'

40

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer Kreuzkupplungsreaktion mit 1-Aminoanthrachinon umgesetzt,

45

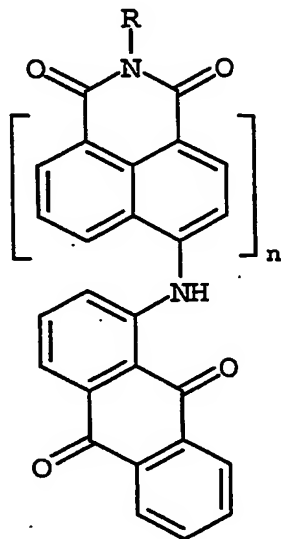
6

- b) das in Schritt a) gebildete Rylenanthramin der allgemeinen Formel III'

5

10

15



III'

20

in Gegenwart eines polaren organischen Lösungsmittels und einer Base zum im Rylenkern unsubstituierten Rylenfarbstoff der Formel I', in der m gleich 0 ist, cyclisiert sowie

25

- c) gewünschtenfalls den in Schritt b) erhaltenen im Rylenkern unsubstituierten Rylenfarbstoff I' durch Umsetzung mit elementarem Brom in den im Rylenkern bromierten Rylenfarbstoff der Formel I', in der R' Brom bedeutet und m ungleich 0 ist, überführt und

30

- d) gewünschtenfalls den in Schritt c) erhaltenen im Rylenkern bromierten Rylenfarbstoff I'

- d1) durch Umsetzung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV

35



IV

40

in der Z Sauerstoff oder Schwefel und der Ring A einen Aryl- oder Hetarylrest, der jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder -NHCOR² substituiert sein kann, bedeuten,

45

in Gegenwart eines inerten stickstoffbasischen organischen Lösungsmittels und einer Base in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I', in der R' Aryloxy,

7

Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Cyano, $-\text{CONHR}^2$ und/oder $-\text{NHCOR}^2$ substituiert sein kann, bedeutet und m ungleich 0 ist,

5

d2) durch Umsetzung mit Kupfer(I)cyanid in Gegenwart eines dipolar-aprotischen organischen Lösungsmittels in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I', in der R' Cyano bedeutet und m ungleich 0 ist,

10

d3) durch Umsetzung mit einem Alkin der allgemeinen Formel V



V

15

in der R'' einen C_1 - C_{16} -Alkylrest, der durch eine oder mehrere Gruppierungen $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^1-$, $-\text{CO}-$ und/oder $-\text{SO}_2-$ unterbrochen sein kann und durch $-\text{COOR}^1$, $-\text{SO}_3\text{R}^1$, Hydroxy, Cyano, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, Aryl und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, bedeutet,

20

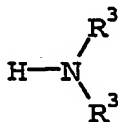
25

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Palladiumkomplexes als Katalysator, eines Kupfersalzes als Cokatalysator und einer Base in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I', in der $R' -\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}''$ bedeutet und m ungleich 0 ist, oder

30

d4) durch Umsetzung mit Ammoniak oder einem Amin der allgemeinen Formel VI

35

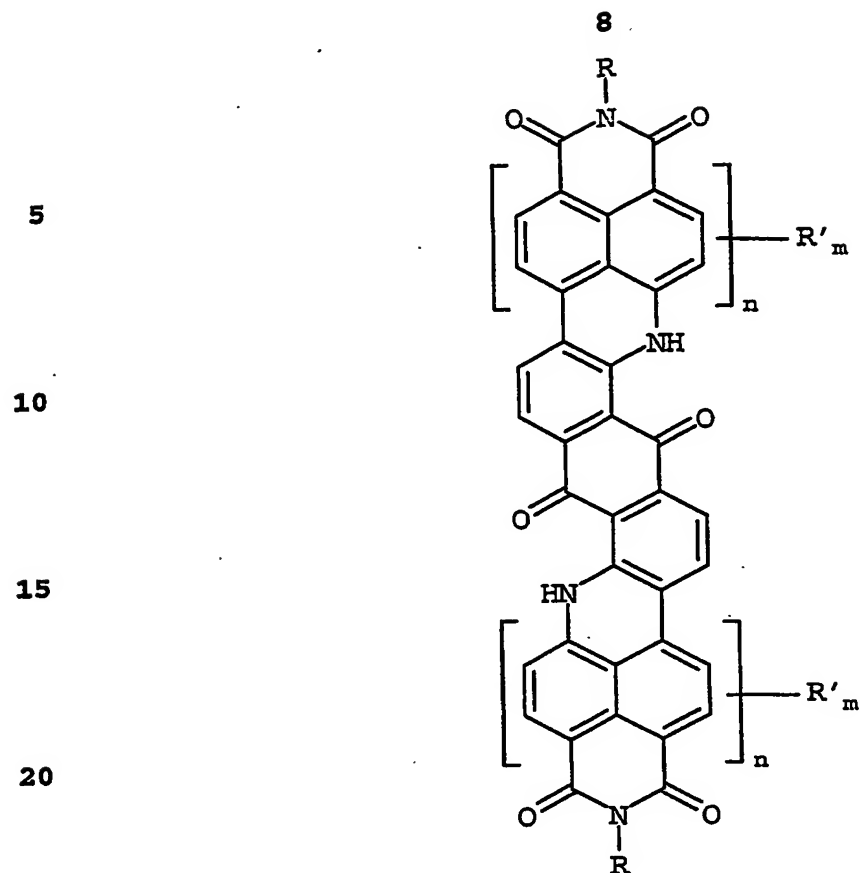


VI

40

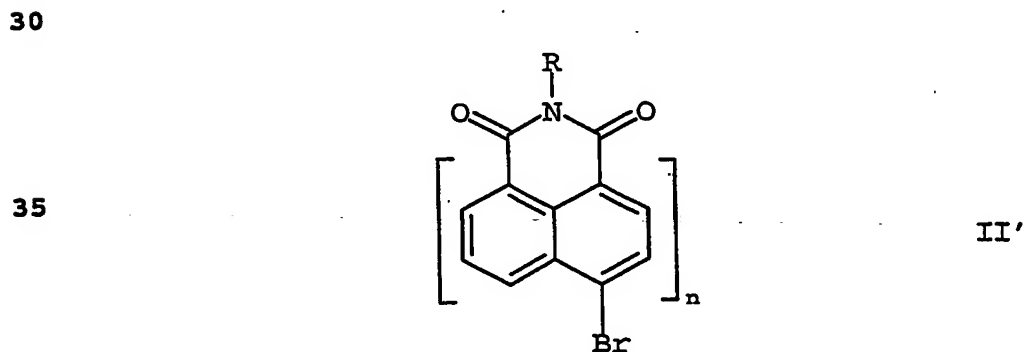
in Gegenwart eines dipolar-aprotischen organischen Lösungsmittels in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I', in der $R' -\text{NR}^3_2$ bedeutet und m ungleich 0 ist, überführt.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung von symmetrischen
45 Rylenfarbstoffen der allgemeinen Formel I''



in der die Variablen R, R', R¹, R², R³ und m die für die Formel I' 25 genannte Bedeutung haben und n gleich 1, 2, 3 oder 4 ist, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

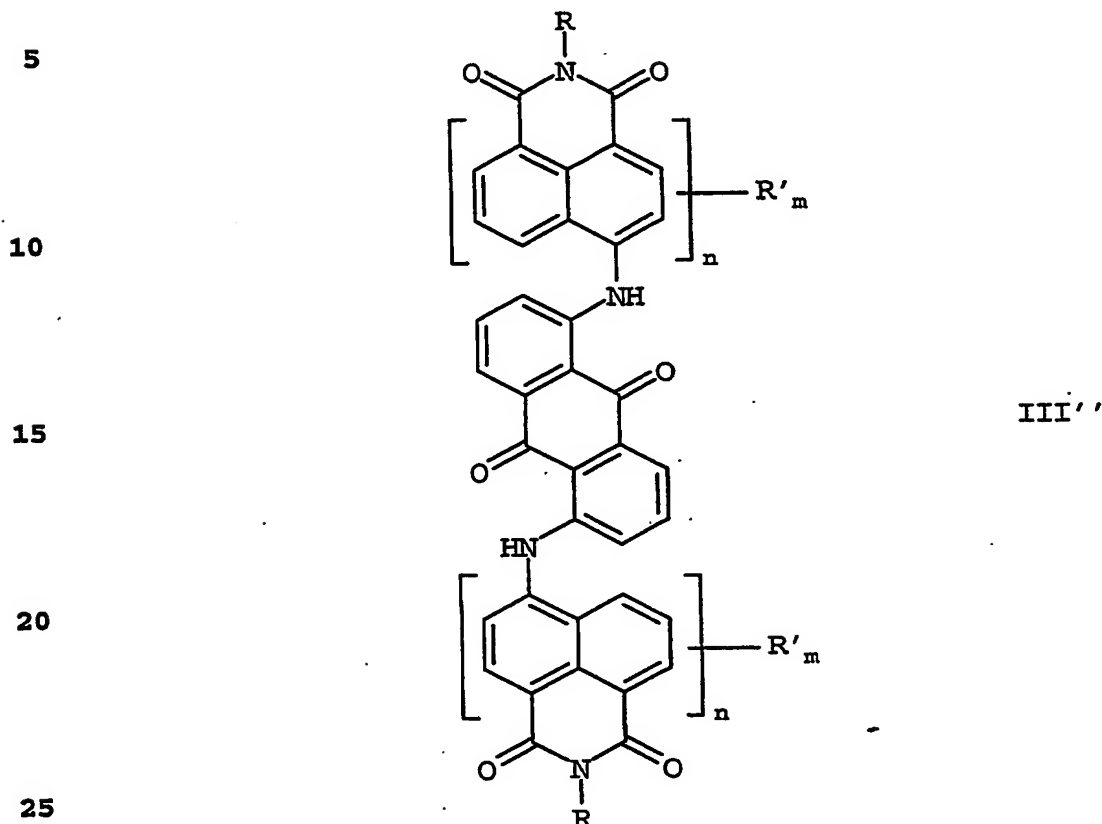
- a) ein in peri-Position monobromiertes Rylenderivat der allgemeinen Formel II'



in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer zweifachen Kreuzkupplungsreaktion mit 1,5-Diaminoanthrachinon umgesetzt,

9

- b) das in Schritt a) gebildete Rylenanthramin der allgemeinen Formel III''



in Gegenwart eines polaren organischen Lösungsmittels und einer Base zu dem Rylenfarbstoff der Formel I'', in der m gleich 0 ist, cyclisiert sowie

30

- c) gewünschtenfalls den in Schritt b) erhaltenen im Rylenkern unsubstituierten Rylenfarbstoff I' durch Umsetzung mit elementarem Brom in den im Rylenkern bromierten Rylenfarbstoff der Formel I'', in der R' Brom bedeutet und m ungleich 0 ist, überführt und

35

- d) gewünschtenfalls den in Schritt c) erhaltenen im Rylenkern bromierten Rylenfarbstoff I''

- 40 d1) durch Umsetzung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV



IV

45

10

in der Z Sauerstoff oder Schwefel und der Ring A einen Aryl- oder Hetarylrest, der jeweils ein- oder mehrfach durch C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy, Cyano, $-CONHR^2$ und/oder $-NHCOR^2$ substituiert sein kann, bedeuten,

5

in Gegenwart eines inerten stickstoffbasischen organischen Lösungsmittels und einer Base in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I'', in der R' Aryloxy,

10

Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils ein- oder mehrfach durch C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy, Cyano, $-CONHR^2$ und/oder $-NHCOR^2$ substituiert sein kann, bedeutet und m ungleich 0 ist,

15

d2) durch Umsetzung mit Kupfer(I)cyanid in Gegenwart eines dipolar-aprotischen organischen Lösungsmittels in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I'', in der R' Cyano bedeutet und m ungleich 0 ist,

20

d3) durch Umsetzung mit einem Alkin der allgemeinen Formel V



V

25

in der R'' einen C_1-C_{16} -Alkylrest, der durch eine oder mehrere Gruppierungen $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-CO-$ und/oder $-SO_2-$ unterbrochen sein kann und durch $-COOR^1$, $-SO_3R^1$, Hydroxy, Cyano, C_1-C_6 -Alkoxy, C_5-C_8 -Cycloalkyl, Aryl und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, bedeutet,

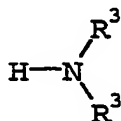
30

35

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Palladiumkomplexes als Katalysator, eines Kupfersalzes als Cokatalysator und einer Base in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I'', in der R' $-C \equiv C-R''$ bedeutet und m ungleich 0 ist, oder

40

d4) durch Umsetzung mit Ammoniak oder einem Amin der allgemeinen Formel VI



VI

45

11

in Gegenwart eines dipolar-aprotischen organischen Lösungsmittels in den im Rylenkern substituierten Rylensfarbstoff der Formel I'', in der R' -NR³₂ bedeutet und m ungleich 0 ist, überführt.

5

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung von asymmetrischen Rylensfarbstoffen der allgemeinen Formel I'''

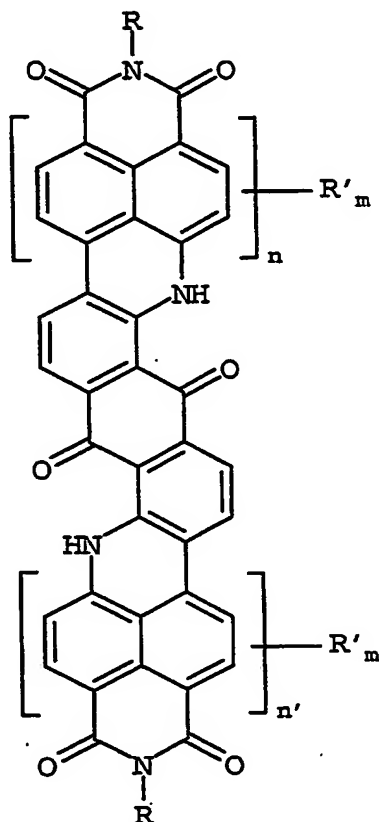
10

15

20

25

30



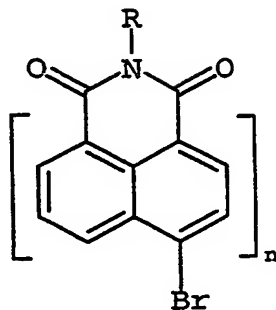
35 ist, daß man

a1) ein in peri-Position monobromiertes Rylenderivat der allgemeinen Formel II'

40

45

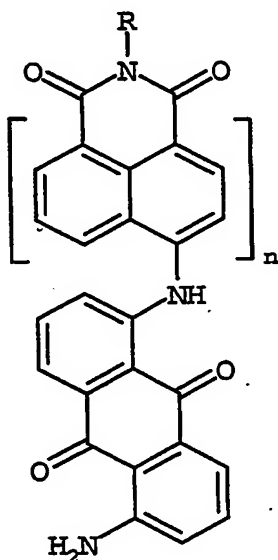
12



II'

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer ersten Kreuzkupplungsreaktion zunächst mit überschüssigem 1,5-Diaminoanthrachinon umgesetzt,

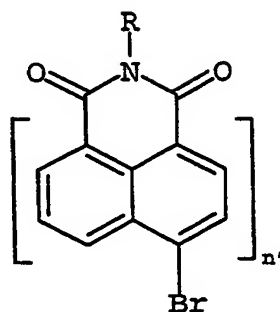
a2) das in Schritt a) gebildete Amino-Rylenanthramin der allgemeinen Formel IIIa



IIIa

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer zweiten Kreuzkupplungsreaktion mit einem in peri-Position monobromierten Rylanderivat der allgemeinen Formel II''

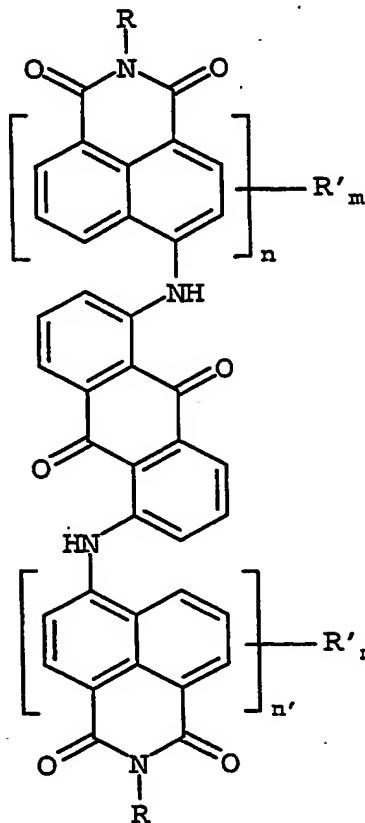
13



II''

umsetzt,

- b) das in Schritt a) gebildete Rylenanthramin der allgemeinen Formel III'''



III'''

in Gegenwart eines polaren organischen Lösungsmittels und einer Base zum im Rylenkern unsubstituierten Rylenfarbstoff der Formel I''', in der m gleich 0 ist, cyclisiert sowie

- c) gewünschtenfalls den in Schritt b) erhaltenen im Rylenkern unsubstituierten Rylenfarbstoff I''' durch Umsetzung mit elementarem Brom in den im Rylenkern bromierten Rylenfarbstoff

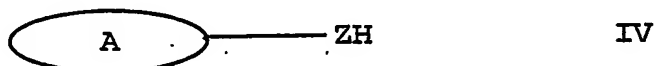
14

der Formel I''', in der R' Brom bedeutet und m ungleich 0 ist, überführt und

5 d) gewünschtenfalls den in Schritt c) erhaltenen im Rylenkern bromierten Rylenfarbstoff I'''

d1) durch Umsetzung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV

10



15

in der Z Sauerstoff oder Schwefel und der Ring A einen Aryl- oder Hetarylrest, der jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder -NHCOR² substituiert sein kann, bedeuten,

20

in Gegenwart eines inerten stickstoffbasischen organischen Lösungsmittels und einer Base in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I''', in der R' Aryloxy, Arylthio, Hetarylloxy oder Hetarylthio, das jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder -NHCOR² substituiert sein kann, bedeutet und m ungleich 0 ist,

25

d2) durch Umsetzung mit Kupfer(I)cyanid in Gegenwart eines dipolar-aprotischen organischen Lösungsmittels in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I''', in der R' Cyano bedeutet und m ungleich 0 ist,

30

d3) durch Umsetzung mit einem Alkin der allgemeinen Formel V



35

in der R'' einen C₁-C₁₆-Alkylrest, der durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und durch -COOR¹, -SO₃R¹, Hydroxy, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkyl, Aryl und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, bedeutet,

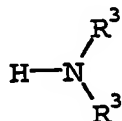
40

45 in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Palladiumkomplexes als Katalysator, eines Kupfersalzes als Cokatalysator und einer Base in den im Rylenkern substi-

15

tutierten Rylenfarbstoff der Formel I''', in der R' -C≡C-R'' bedeutet und m ungleich 0 ist, oder

- 5 d4) durch Umsetzung mit Ammoniak oder einem Amin der allgemeinen Formel VI



VI

10

in Gegenwart eines dipolar-aprotischen organischen Lösungsmittels in den im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoff der Formel I''', in der R' -NR³₂ bedeutet und m ungleich 0 ist, überführt.

15

Nicht zuletzt wurden auch die eingangs genannten Anwendungszwecke für die Rylenfarbstoffe I gefunden.

- 20 Alle in den Formeln I bis V auftretenden Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein. Wenn die Alkylgruppen substituiert sind, tragen sie in der Regel 1 oder 2 Substituenten.

Als Beispiele für geeignete Reste R, R¹, R², R³, R' und R'' (bzw. für deren Substituenten) seien im einzelnen genannt:

25

- Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, 30 Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen); 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 35 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxahexyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxy- 40 butyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;

- 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Iso- 45 propylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 2- und 3-Methylthiopropyl, 2- und 3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und 3-Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl, 2- und 4-Ethylthiobutyl, 2-

16

und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl, 3,6,9-Trithiaundecyl, 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und
5 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;

2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3-Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Dimethylaminobutyl,
10 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Diazaoctyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Triazaundecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl, 12-Methyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl und 3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl;

15 Propan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethylpentan-3-on-1-yl;

2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2-Propylsulfonyl-
20 ethyl, 2-Isopropylsulfonylethyl, 2-Butylsulfonylethyl, 2- und 3-Methylsulfonylpropyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- und 3-Propylsulfonylpropyl, 2- und 3-Butylsulfonylpropyl, 2- und 4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Propylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl;

25 Carboxymethyl, 2-Carboxyethyl, 3-Carboxypropyl, 4-Carboxybutyl, 5-Carboxypentyl, 6-Carboxyhexyl, 8-Carboxyoctyl, 10-Carboxydecyl, 12-Carboxydodecyl und 14-Carboxytetradecyl;

30 Sulfomethyl, 2-Sulfoethyl, 3-Sulfopropyl, 4-Sulfobutyl, 5-Sulfo-
pentyl, 6-Sulfohexyl, 8-Sulfooctyl, 10-Sulfodecyl, 12-Sulfo-
dodecyl und 14-Sulfotetradecyl;

2-Hydroxethyl, 3-Hydroxypropyl, 1-Hydroxyprop-2-yl, 2- und
35 4-Hydroxybutyl, 1-Hydroxybut-2-yl und 8-Hydroxy-4-oxaoctyl;

Cyanomethyl, 2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl,
2-Methyl-3-ethyl-3-cyanopropyl, 7-Cyano-7-ethylheptyl und
4,7-Dimethyl-7-cyanoheptyl;

40

Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-
Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Neopentoxy, tert.-Pen-
toxy und Hexoxy;

45

17

Carbamoyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Propylaminocarbonyl, Butylaminocarbonyl, Pentylaminocarbonyl, Hexylaminocarbonyl, Heptylaminocarbonyl, Octylaminocarbonyl, Nonylaminocarbonyl, Decylaminocarbonyl und Phenylaminocarbonyl;

5

Formylamino, Acetylamino, Propionylamino und Benzoylamino;

Chlor, Brom und Iod;

10 Amino, Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Dibutylamino, Dipentylamino, Dihexylamino, Diheptylamino, Dioctylamino, Dinonylamino, Didecylamino, N-Piperidinyll und N-Pyrrolidinyll;

Phenylazo, 2-Naphthylazo, 2-Pyridylazo und 2-Pyrimidylazo;

15

Phenyl, 2-Naphthyl, 2- und 3-Pyrryl, 2-, 3- und 4-Pyridyl, 2-, 4- und 5-Pyrimidyl, 3-, 4- und 5-Pyrazolyl, 2-, 4- und 5-Imidazolyl, 2-, 4- und 5-Thiazolyl, 3-(1,2,4-Triazol), 2-(1,3,5-Triazol), 6-Chinaldyl, 3-, 5-, 6- und 8-Chinolinyl, 2-Benzoxazolyl, 2-Benzothiazolyl, 5-Benzothiadiazolyl, 2- und 5-Benzimidazolyl und 1- und 5- Isochinolyl;

20

2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,4-, 25 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 30 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec.-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-sec.-butylphenyl und 2,4,6-Tri-sec.-butylphenyl, 2-, 3- und 4-tert.-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-tert.-butylphenyl, 2,4,6-Tri- 35 tert.-butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropoxyphenyl, 40 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2-, 3- und 4-Butoxyphenyl; 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, und 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dichlorphenyl; 2-, 3- und 4-Hydroxyphenyl und 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dihydroxyphenyl; 2-, 3- und 4-Cyanophenyl; 3- und 4-Carboxyphenyl; 3- und 4-Carboxamidophenyl, 3- und 4-N-Methyl- 45 carboxamidophenyl und 3- und 4-N-Ethylcarboxamidophenyl; 3- und 4-Acetylaminophenyl, 3- und 4-Propionylaminophenyl und 3- und 4-Butyrylaminophenyl; 3- und 4-N-Phenylaminophenyl, 3- und

18

4-N-(o-Tolyl)aminophenyl, 3- und 4-N-(m-Tolyl)aminophenyl und 3- und 4-N-(p-Tolyl)aminophenyl; 3- und 4-(2-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(3-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(4-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(2-Pyrimidyl)aminophenyl und 4-(4-Pyrimidyl)aminophenyl;

5

4-Phenylazophenyl, 4-(1-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Naphthylazo)phenyl, 4-(4-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Pyridylazo)phenyl, 4-(3-Pyridylazo)phenyl, 4-(4-Pyridylazo)phenyl, 4-(2-Pyrimidylazo)phenyl, 4-(4-Pyrimidylazo)phenyl und 4-(5-Pyrimidylazo)phenyl;

10

Cyclopentyl, 2- und 3-Methylcyclopentyl, 2- und 3-Ethylcyclopentyl, Cyclohexyl, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und 4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropylcyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec.-Butylcyclohexyl, 3- und 4-tert.-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3- und 4-Methylcycloheptyl, 2-, 3- und 4-Ethylcycloheptyl, 3- und 4-Propylcycloheptyl, 3- und 4-Isopropylcycloheptyl, 3- und 4-Butylcycloheptyl, 3- und 4-sec.-Butylcycloheptyl, 3- und 4-tert.-Butylcycloheptyl, Cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Methylcyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Ethylcyclooctyl, 3-, 4- und 5-Propylcyclooctyl, 2-Dioxanyl, 4-Morpholinyl, 2- und 3-Tetrahydrofuryl, 1-, 2- und 3-Pyrrolidinyll und 1-, 2-, 3- und 4-Piperidyl;

25 Phenoxy, Phenylthio, 2-Naphthylloxy, 2-Naphthylthio, 2-, 3- und 4-Pyridylloxy, 2-, 3- und 4-Pyridylthio, 2-, 4- und 5-Pyrimidylloxy und 2-, 4- und 5-Pyrimidylthio.

Als Beispiele für besonders bevorzugte Reste R' seien Brom sowie

30 p-tert.-Butylphenoxy, p-(1,1-Dimethylpropyl)phenoxy, p-(1,1-Dimethylbutyl)phenoxy, p-(1,1-Dimethylpentyl)phenoxy, p-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenoxy, p-(2-Cyclopentyl-1,1-dimethylethyl)phenoxy, p-(2-Cyclohexyl-1,1-dimethylethyl)phenoxy, p-(2-Cycloheptyl-1,1-dimethylethyl)phenoxy und
35 p-(1,1-Dimethyl-2-(4-morpholinyl)ethyl)phenoxy genannt.

Die Herstellung der Rylenfarbstoffe I (I', I'' und I''') kann vorteilhaft nach den erfindungsgemäßen mehrstufigen Verfahren ausgehend von dem in peri-Position monobromierten Rylenderivat

40 II' erfolgen.

Dieses wird zur Herstellung der Rylenfarbstoffe I' in Schritt a) in einer Kreuzkupplungsreaktion mit 1-Aminoanthrachinon zu dem Rylenanthramin III' bzw. zur Herstellung der symmetrischen Rylenfarbstoffe I'' mit 1,5-Diaminoanthrachinon zu dem Rylenanthramin III'' umgesetzt. Bei der Herstellung der asymmetrischen Rylenfarbstoffe III''' wird Schritt a) zweistufig durchgeführt, indem

19

das monobromierte Rylenderivat II' zunächst mit überschüssigem 1,5-Diaminoanthrachinon zur Reaktion gebracht (Schritt a1)) wird und das dabei gebildete Amino-Rylenanthramin IIIa dann mit einem anderen monobromierten Rylenderivat II'' zum Rylenanthramin 5 III''' umgesetzt wird (Schritt a2)).

Die Rylenanthramine III', III'' und III''' (im folgenden als Rylenanthramine III zusammengefaßt) werden anschließend in Schritt b) einer Cyclisierung zu den im Rylenkern unsubstituierten Rylen- 10 farbstoffen I ($m = 0$) unterzogen.

Im Rylenkern bromierte Rylenfarbstoffe I ($R' = \text{Br}$, $m \neq 0$) können in einem anschließenden Schritt c) durch Umsetzung mit elementarem Brom erhalten werden.

15

Aus den bromierten Rylenfarbstoffen I sind die weiteren im Rylenkern substituierten Rylenfarbstoffe I durch Brom austausch gemäß Schritt d) zugänglich. So können (het)aryloxy- und (het)arylthio-substituierte, cyanosubstituierte, durch Alkinyreste R' oder 20 durch Aminoreste R' substituierte Rylenfarbstoffe I durch Umsetzung mit einem (het)aromatischen (Thio)Alkohol IV (Schritt d1)), Kupfer(I)cyanid (Schritt d2), einem 1-Alkin V (Schritt d3)) bzw. Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin VI hergestellt werden.

25

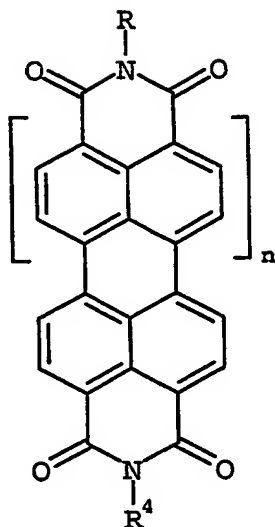
Die in Schritt a) als Edukte eingesetzten in peri-Position monobromierten Naphthalin-1,8- bzw. Perylen-3,4-dicarbonsäureimide sind aus der WO-A-01/16109 bekannt. Die als Edukte eingesetzten in peri-Position monobromierten Terrylen- bzw. Quaterry- 30 len-3,4-dicarbonsäureimide) sind aus der älteren deutschen Patentanmeldung 101 08 156.1 bekannt und können nach dem dort beschriebenen, folgenden dreistufigen Verfahren hergestellt werden:

A) einseitige alkalische Verseifung eines asymmetrischen Rylente- 35 tracarbonsäurediimids der Formel VII

40

45

20

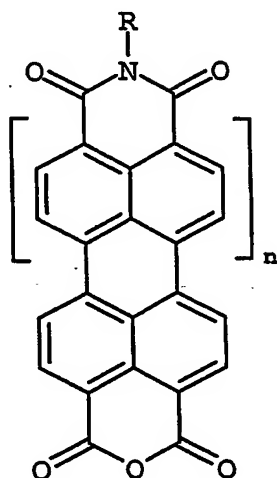


VII

in der R^4 C_5 - C_8 -Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen $-O-$, $-S-$ und/oder $-NR^2-$ unterbrochen sein kann und das durch C_1 - C_6 -Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, bedeutet und n gleich 2 oder 3 ist,

in Gegenwart eines polaren organischen Lösungsmittels,

25 B) einseitige Decarboxylierung des in Schritt A) gebildeten Rylentetracarbonsäuremonoimidmonoanhydrids der Formel VIII

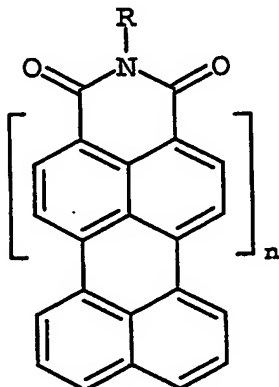


VIII

in Gegenwart einer tertiären stickstoffbasischen Verbindung und eines Übergangsmetallkatalysators und

21

- C) Umsetzung des in peri-Position unsubstituierten Rylen-3,4-dicarbonsäureimids der Formel IX



IX

mit elementarem Brom.

Für Schritt A) dieses Verfahrens geeignete polare Lösungsmittel sind insbesondere verzweigte C₃-C₆-Alkohole, wie Isopropanol, tert.-Butanol und 2-Methyl-2-butanol.

Im allgemeinen kommen 40 bis 200 g Lösungsmittel je g VII zum Einsatz.

Als Basen eignen sich anorganische Basen, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, z.B. Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, die vorzugsweise in Form von wäßrigen Lösungen bzw. Suspensionen (in der Regel 50 bis 80 gew.-%ig) verwendet werden, und organische Basen, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetallalkoholate, wobei Natrium- und Kaliumalkoholate, wie Natriummethanolat, Kaliummethanolat, Kaliumisopropanolat und Kaliumtert.-butanolat bevorzugt sind, die üblicherweise in wasserfreier Form eingesetzt werden.

In der Regel werden 5 bis 50 Äquivalente Base, bezogen auf VII, benötigt.

Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 50 bis 120°C, vorzugsweise 60 bis 100°C.

Die Verseifung ist üblicherweise in 10 bis 40 h abgeschlossen.

22

In Schritt B) dieses Verfahrens werden die Rylentetracarbonsäure-monoimidmonoanhydride VIII in Gegenwart einer tertiären stickstoffbasischen Verbindung als Lösungsmittel und eines Übergangsmetallkatalysators einseitig decarboxyliert.

5

Geeignete Lösungsmittel sind insbesondere hochsiedende Stickstoffbasen, z.B. cyclische Amide, wie N-Methylpyrrolidon, und aromatische Heterocyclen, wie Chinolin, Isochinolin und Chinaldin.

10

Übliche Lösungsmittelmengen betragen 20 bis 150 g je g VII.

Als Katalysatoren eignen sich insbesondere die Übergangsmetalle Kupfer und Zink sowie besonders auch deren anorganische und

15 organische Salze, die vorzugsweise in wasserfreier Form eingesetzt werden.

Beispiele für bevorzugte Salze sind Kupfer(I)oxid, Kupfer(II)oxid, Kupfer(I)chlorid, Kupfer(II)acetat, Zinkacetat
20 und Zinkpropionat, wobei Kupfer(I)oxid und Zinkacetat besonders bevorzugt sind.

Selbstverständlich kann man auch Mischungen der genannten Katalysatoren verwenden.

25

In der Regel kommen 50 bis 90 mol-% Katalysator, bezogen auf VIII, zum Einsatz.

Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen bei 100 bis 250°C,
30 insbesondere 160 bis 200°C. Es empfiehlt sich, unter Verwendung einer Schutzgasatmosphäre (z.B. Stickstoff) zu arbeiten.

Üblicherweise ist die Decarboxylierung in 3 bis 20 h beendet.

35 Schritt C) dieses Verfahrens, die regioselektive Bromierung des Rylens-3,4-dicarbonsäureimids IX, wird vorzugsweise in einer aliphatischen Monocarbonsäure, insbesondere einer C₁-C₄-Carbonsäure, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder deren Mischungen, oder in einem halogenierten, aliphatischen oder
40 aromatischen Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, Chloroform oder Chlorbenzol, durchgeführt.

Üblicherweise werden 5 bis 30 g, vorzugsgweise 15 bis 25 g, Lösungsmittel je g zu bromierendes IX eingesetzt.

45

23

In der Regel ist die Anwesenheit eines Halogenierungskatalysators nicht erforderlich. Will man jedoch die Bromierungsreaktion beschleunigen (etwa um den Faktor 1,5 bis 2), so empfiehlt es sich, elementares Iod, bevorzugt in einer Menge von 1 bis 5 mol-%, 5 bezogen auf IX, zuzusetzen.

Im allgemeinen liegt das Molverhältnis von Brom zu IX bei etwa 1 : 1 bis 5 : 1, vorzugsweise bei 3 : 1 bis 4 : 1.

10 Die Reaktionstemperatur beträgt in der Regel 0 bis 70°C, insbesondere 10 bis 40°C.

In Abhängigkeit von der Reaktivität des Substrats IX und der An- oder Abwesenheit von Iod ist die Bromierung üblicherweise in 15 2 bis 12 h beendet.

Schritt a) der erfindungsgemäßen Verfahren, die Kreuzkupplung der Rylenderivate II' mit 1-Aminoanthrachinon bzw. 1,5-Diaminoanthrachinon, wird in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base 20 vorgenommen.

Als aprotisches organisches Lösungsmittel sind dabei wasserfreie inerte aromatische Lösungsmittel, wie Benzol und seine Alkylierungsprodukte, z.B. Toluol und o-, m- und p-Xylol, sowie 25 aliphatische und cycloaliphatische Ether, wie Dimethoxyethan, 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran, besonders geeignet.

Die Lösungsmittelmenge beträgt üblicherweise 60 bis 380 g, 30 vorzugsweise 120 bis 150 g, je g II'.

Als Übergangsmetallkatalysator eignen sich insbesondere Palladiumverbindungen, wobei Palladium(0)- und Palladium(II)-Komplexe, wie Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0), 35 Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II) und Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II), und Palladium(II)acetat als bevorzugte Beispiele zu nennen sind.

Üblicherweise wird der Übergangsmetallkatalysator in einer Menge 40 von 0,4 bis 5 mol-%, vor allem 1 bis 3 mol-%, bezogen auf II', eingesetzt.

Vorzugsweise kommt zusätzlich ein Cokatalysator auf Phosphinbasis zum Einsatz. Bevorzugte Beispiele für diesen Cokatalysator sind 45 zweizählige Phosphinliganden, wie racemisches 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, 1,1'-Bis(di-o-tolylphosphino)ferrocen, 1,1'-Bis(di-p-methoxyphosphino)ferrocen.

24

nylphosphino)ferrocen und 2,2'-Bis(di-o-tolylphosphino)diphenyl-
ether, und als einzähnige Phosphinliganden wirkende Phosphine,
wie Tri-o-tolylphosphin, Tri-tert.-butylphosphin und Triphenyl-
phosphin.

5

Geeignete Cokatalysatormengen betragen in der Regel 1 bis
10 mol-%, vorzugsweise 1 bis 5 mol-%, bezogen auf II'.

- Als Base eignen sich besonders Alkalimetallamide, vor allem Alka-
15 limetalldi(C₃-C₆-alkyl)amide, und Alkalimetallalkoholate, vor al-
lem die Alkalimetallsalze sekundärer und tertiärer aliphatischer
(C₃-C₆-)Alkohole. Bevorzugte Beispiele für diese Basen sind:
Lithiumdiisopropylamid, Natriumdiisopropylamid und Kaliumdiiso-
propylamid sowie Lithiumisopropanolat, Natriumisopropanolat,
15 Kaliumisopropanolat, Lithium-tert.-butanolat, Natrium-tert.-buta-
nolat und Kalium-tert.-butanolat, wobei Natrium-tert.-butanolat
und Kalium-tert.-butanolat besonders bevorzugt sind.

Im allgemeinen wird eine mindestens äquimolare Menge Base, bevor-
20 zugt 1,1 mol Base je mol II' eingesetzt.

Für die Herstellung der Rylenfarbstoffe I' kommen 1-Amino-
anthrachinon und Rylenderivat II' in der Regel im Molverhältnis
0,8 : 1 bis 1 : 1 zum Einsatz. Für die Herstellung der symmetri-
25 schen Rylenfarbstoffe I'' ist im allgemeinen ein Molverhältnis
von 1,5-Diaminoanthrachinon zu Rylenderivat II' von 0,4 : 1 bis
0,5 : 1 besonders geeignet.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise bei 50 bis 120°C,
30 bevorzugt bei 70 bis 100°C.

Es empfiehlt sich, unter Schutzgasatmosphäre zu arbeiten.

Die Reaktionszeit beträgt in Abhängigkeit von der Reaktivität der
35 Rylenderivate II' und der eingesetzten Katalysatormenge im allge-
meinen 6 bis 40 h, insbesondere 18 bis 24 h.

Bei der Herstellung der asymmetrischen Rylenfarbstoffe I''' wird
in den Teilschritten a1) und a2) jeweils analog zu Schritt a)
40 vorgegangen. In Schritt a1) wird lediglich das Molverhältnis von
1,5-Diaminoanthrachinon zu Rylenderivat II' vorzugsweise auf
1 : 0,3 bis 1 : 0,8 eingestellt, analog zu Schritt a) beträgt das
Molverhältnis von Amino-Rylenanthramin IIIa zu Rylenderivat II''
in Schritt a2) 0,8 : 1 bis 1 : 1.

45

25

Verfahrenstechnisch geht man in den Schritten a) zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man legt Lösungsmittel, Katalysator und Cokatalysator in einer
5 Schutzgasatmosphäre vor, setzt unter Rühren nacheinander das Ry-
lenderivat II' bzw. II'', 1-Aminoanthrachinon bzw. 1,5-Diamino-
anthrachinon bzw. Amino-Rylenanthramin IIIa und Base zu und er-
hitzt 6 bis 24 h unter Schutzgas auf die gewünschte Reaktionstem-
peratur. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man die fe-
10 sten Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch ab, wäscht mit einem
polaren organischen Lösungsmittel, z.B. Ethanol, und anschließend
mit Wasser. Gewünschtenfalls kann man das Filtergut zusätzlich
noch in einer verdünnten Mineralsäure, z.B. in Schwefelsäure,
aufrühren und abschließend mit Wasser neutral waschen.

15 Die Reinheit der so hergestellten Rylenanthramine III reicht im
allgemeinen für die Weiterverarbeitung aus. Gegebenenfalls kann
man das Rohprodukt durch Umfällen aus Chloroform, Methylenchlo-
rid/Petrolether oder N-Methylpyrrolidon oder über Säulenchromato-
20 graphie an Kieselgel mit einem Methylenchlorid/Tetrahydrofuran-
Gemisch als Eluens weiter aufreinigen.

Schritt b) der erfindungsgemäßen Verfahren, die Cyclisierung der
Rylenanthramine III zu den im Rylenkern unsusstituierten Rylen-
25 farbstoffen I, wird in Gegenwart eines polaren organischen
Lösungsmittels und einer Base vorgenommen.

Hierfür geeignet sind insbesondere hochsiedende, sauerstoff- oder
stickstoffhaltige Lösungsmittel, z.B. Ether, wie Diphenylether,
30 Diethylenglykoldimethyl- und -diethylether, mehrwertige Alkohole,
wie Diethylenglykol, Aminoalkohole, wie Aminoethanol, Carbon-
säureamide, wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, N-Methyl-
pyrrolidon und tertiäre Stickstoffbasen, wie 1,5-Diazabi-
cyclo[4.3.0]non-3-en und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

35 Im allgemeinen kommen 10 bis 50 g, vorzugsweise 20 bis 30 g,
Lösungsmittel je g III zum Einsatz.

Als Basen eignen sich anorganische Basen, insbesondere Alkali-
40 und Erdalkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhy-
droxid, und Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natrium-
carbonat, Kaliumcarbonat und Cäsiumcarbonat, sowie organische Ba-
sen, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetallalkoholate, wobei
Natrium- und Kaliumalkoholate, wie Natriummethanolat, Kalium-
45 methanolat, Kaliumisopropanolat und Kalium-tert.-butanolat bevor-
zugt sind, und Alkalimetallamide, wie Lithiumdiisopropylamid, Na-

26

triumdiisopropylamid und Kaliumdiisopropylamid, die üblicherweise in wasserfreier Form eingesetzt werden.

In der Regel werden 3 bis 30, insbesondere 8 bis 10 Moläquivalente Base, bezogen auf III, eingesetzt.

Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 50 bis 180°C, vorzugsweise 90 bis 120°C.

10 Zweckmäßigerweise wird unter einer Schutzgasatmosphäre gearbeitet.

Die Reaktionsdauer liegt abhängig von der Reaktivität der Rylenanthramine III im allgemeinen bei 2 bis 80 h.

15 Verfahrenstechnisch geht man in Schritt b) zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man legt wasserfreies Lösungsmittel und Base in einer Schutzgasatmosphäre vor, erhitzt auf die gewünschte Reaktionstemperatur und gibt dann das Rylenanthramin III, gewünschtenfalls in Form einer Lösung oder Suspension in möglichst wenig weiterem Lösungsmittel zu. Nach einer Reaktionszeit von 2 bis 80 h kühlt man das Reaktionsgemisch auf 50-60°C ab, gibt eine dem Lösungsmittelvolumen äquivalente Menge an niedrigsiedendem Alkohol, z.B. Methanol oder Ethanol, zu und läßt die Mischung unter Rühren erkalten. Anschließend stellt man durch Zugabe einer Säure, z.B. 50 gew.-%iger Essigsäure, einen pH-Wert von 6 ein, filtriert das Reaktionsprodukt ab, wäscht mit heißem Wasser und trocknet im Vakuum bei etwa 100°C.

Gewünschtenfalls können die erhaltenen unsubstituierten Rylenfarbstoffe I durch Extraktion mit einem Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran weiter aufgereinigt werden.

35 Sollen Rylenfarbstoffe I (I', I'' bzw. I''') hergestellt werden, die im Rylenkern bromiert sind, so werden die unsubstituierten Rylenfarbstoffe I gemäß Schritt c) der erfindungsgemäßen Verfahren mit elementarem Brom umgesetzt.

40 Als Lösungsmittel eignen sich insbesondere aliphatische Monocarbonsäuren, die vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure sowie deren Mischungen, und halogenierte aliphatische oder 45 aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol.

27

Üblicherweise kommen 50 bis 300 g, vorzugsweise 70 bis 100 g, Lösungsmittel je g zu bromierender Rylenfarbstoff I zum Einsatz.

Das Molverhältnis Brom zu Rylenfarbstoff I hängt von dem gewünschten Bromierungsgrad ab. Im allgemeinen werden je einzuführendes Bromatom 1,1 bis 3 mol je mol I eingesetzt.

In der Regel ist die Anwesenheit eines Halogenierungskatalysators nicht erforderlich. Will man jedoch die Bromierungsreaktion beschleunigen (etwa um den Faktor 1,5 bis 3, so empfiehlt es sich, elementares Iod, bevorzugt in einer Menge von 1 bis 5 mol-%, bezogen auf I, zuzusetzen.

Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 0 bis 70°C, vorzugsweise 10 bis 40°C.

In Abhängigkeit von der Reaktivität des zu bromierenden Rylenfarbstoffs I und der An- oder Abwesenheit von Iod ist die Bromierung üblicherweise in 2 bis 24 h beendet.

Verfahrenstechnisch geht man in Schritt c) zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man legt Lösungsmittel und Rylenfarbstoff I vor, stellt die Mischung unter Rühren in 15 bis 30 min auf die gewünschte Reaktionstemperatur ein, setzt gegebenenfalls den Katalysator und anschließend in 5 bis 10 min die gewünschte Brommenge zu und rührt die Mischung unter Lichtausschluß 2 bis 24 h bei der Reaktionstemperatur. Nach Entfernen von überschüssigem Brom mit einem kräftigen Stickstoffstrom trägt man das Reaktionsgemisch in die etwa gleiche Menge eines aliphatischen Alkohols, wie Methanol, ein, rührt über Nacht, filtriert das ausgefallene Produkt ab, wäscht es vorzugsweise mit dem gleichen Alkohol und mit Wasser und trocknet es unter Vakuum bei etwa 120°C.

Üblicherweise werden die so hergestellten bromierten Rylenfarbstoffe I vor Folgeumsetzungen durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform als Eluens oder durch Extraktion mit einem Lösungsmittel, wie Ethanol, aufgereinigt.

Rylenfarbstoffe I, die im Rylenkern durch gegebenenfalls alkyl- oder alkoxy-substituiertes Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio substituiert sind, können gemäß Schritt d1) der erfindungsgemäßen Verfahren durch Umsetzung der bromierten Rylenfarbstoffe I mit einem aromatischen oder heteroaromatischen Alkohol oder Thioalkohol IV in Gegenwart eines inerten stick-

28

stoffbasischen organischen Lösungsmittels und einer Base hergestellt werden.

Als inertes stickstoffbasisches Lösungsmittel eignen sich hierfür
15 insbesondere polare Lösungsmittel, vor allem Stickstoffheterocyclen, wie Pyridin, Pyrimidin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin und vorzugsweise N-Methylpyrrolidon, sowie Carbonsäureamide, wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid.

10 Die Lösungsmittelmenge beträgt abhängig von der Löslichkeit des bromierten Rylenfarbstoffs I üblicherweise 2 bis 40 g, vorzugsweise 4 bis 25 g, je g bromierter Rylenfarbstoff I.

Als Base sind insbesondere nicht oder nur schwach nukleophile
15 Verbindungen geeignet. Beispiele für solche Basen sind Alkalimetallhydroxid, wie Kalium- und Natriumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Kalium- und Natriumcarbonat, sowie Alkalimetallalkoholate tertiärer Alkohole, wie Lithium-, Natrium- und Kaliumtert.-butanolat, die in wasserfreier Form zum Einsatz kommen.

20

In der Regel werden 0,8 bis 1,5, bevorzugt 1 bis 1,2, Moläquivalente Base je mol zu substituierendes Bromatom eingesetzt.

Das Molverhältnis bromierter Rylenfarbstoff I zu Alkohol bzw.

25 Thioalkohol IV hängt ebenfalls von der Anzahl der zu substituierenden Bromatome ab. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 2 mol, vorzugsweise 1 bis 1,3 mol, IV je mol auszutauschendes Bromatom.

30 Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise im Bereich von 50 bis 200°C, bevorzugt bei 60 bis 140°C.

Es empfiehlt sich, die Umsetzung unter Schutzgas durchzuführen.

35 Die Reaktionszeit beträgt in Abhängigkeit von der Reaktivität des bromierten Rylenfarbstoffs I etwa 2 bis 48 h.

Durch Auswahl der Reaktionsbedingungen - Menge an Alkohol oder Thioalkohol IV und Base sowie Reaktionstemperatur - kann der Bro-
40 maustausch vorteilhaft gesteuert werden, so daß sowohl Rylenfarbstoffe I, in denen alle Bromatome ausgetauscht sind, als auch Rylenfarbstoffe I, die noch Brom enthalten, problemlos hergestellt werden können. Gewünschtenfalls kann das Brom anschließend noch aus dem Rylenfarbstoff I entfernt werden.

45

29

Verfahrenstechnisch geht man in Schritt d1) zweckmäßigerweise so vor, daß man das Lösungsmittel vorlegt, bromierten Rylenfarbstoff I, Alkohol oder Thioalkohol IV und Base zugibt und die erhaltene Lösung bzw. Suspension unter Rühren unter Schutzgas 2 bis 48 h auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt.

Die Isolierung des Reaktionsprodukts kann nach Abkühlen auf Raumtemperatur durch direktes Abfiltrieren des ausgefallenen Reaktionsprodukts oder durch Abfiltrieren nach Verdünnen mit dem 3-4fachen Volumen an Wasser, einer verdünnten anorganischen Säure, z.B. 5 bis 10 gew.-%iger Salzsäure, oder eines aliphatischen Alkohols, z.B. Methanol, Waschen zunächst mit wenig Lösungsmittel und anschließend mit Wasser bis zum neutralen Ablauf und Trocknen im Vakuum erfolgen.

15

In manchen Fällen kann es für die Erzielung einer hohen Produktreinheit von Vorteil sein, die Reaktion zweistufig durchzuführen. Hierbei setzt man den bromierten Rylenfarbstoff I zunächst nur mit einer Teilmenge, zweckmäßigerweise der zum Austausch der labilsten Bromsubstituenten benötigten Menge, an Alkohol oder Thioalkohol IV und Base um, trennt das teilumgesetzte Produkt durch Filtration aus dem Reaktionsgemisch ab und setzt dieses anschließend mit der restlichen Menge IV und Base zum gewünschten Produkt um.

25

Rylenfarbstoffe I, die im Rylenkern durch Cyano substituiert sind, können gemäß Schritt d2) der erfindungsgemäßen Verfahren durch Umsetzung der bromierten Rylenfarbstoffe I mit Kupfer(I)cyanid in Gegenwart eines dipolar-aprotischen organischen Lösungsmittels hergestellt werden.

30

Als dipolar-aprotisches Lösungsmittel sind dabei vor allem Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Sulfone, wie Sulfolan, N-Methylpyrrolidon, Carbonsäureamide, wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, und Stickstoffheterocyclen, wie Pyridin, Pyrimidin, Chinolin, Isochinolin und Chinaldin, geeignet.

35

Die Menge Lösungsmittel ist an sich nicht kritisch, üblicherweise kommen 20 bis 100 g, vorzugsweise 40 bis 60 g, Lösungsmittel je g bromierter Rylenfarbstoff I zum Einsatz.

40

Das Molverhältnis bromierter Rylenfarbstoff I zu Kupfer(I)cyanid hängt von der Anzahl der zu substituierenden Bromatome ab. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 3 mol, bevorzugt 1 bis 1,3 mol, Kupfer(I)cyanid je mol auszutauschendes Bromatom.

45

30

Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 50 bis 280°C, vor allem 100 bis 180°C.

Zweckmäßigerweise führt man die Umsetzung unter Schutzgas durch.

5

Die Reaktionszeit liegt in der Regel bei etwa 1 bis 48 h.

Verfahrenstechnisch geht man in Schritt d2) zweckmäßigerweise so vor, daß man das Lösungsmittel vorlegt, bromierten Rylenfarbstoff

10 I und Kupfer(I)cyanid zugibt und die erhaltene Lösung bzw.

Suspension unter Rühren unter Schutzgas 1 bis 48 h auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt.

Die Isolierung des Reaktionsprodukts kann wie bei Schritt d1) er-
15 folgen.

Rylenfarbstoffe I, die im Rylenkern durch gegebenenfalls substituiertes C₃-C₁₈-1-Alkynyl substituiert sind, sind gemäß Schritt d3) der erfindungsgemäßen Verfahren durch Umsetzung der

20 bromierten Rylenfarbstoffe I mit einem Alkin V in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels, eines Palladiumkomplexes als Katalysator, eines Kupfersalzes als Cokatalysator und einer Base erhältlich.

25 Als aprotisches Lösungsmittel eignen sich insbesondere lineare und cyclische aliphatische Ether mit bis zu 10 C-Atomen, wie Diethylether, Di-n-propylether, Di-n-butylether, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, Dioxan und vor allem Tetrahydrofuran.

30 Im allgemeinen werden 20 bis 100 g, bevorzugt 40 bis 60 g, Lösungsmittel je g bromierter Rylenfarbstoff I eingesetzt.

Die zugesetzte Base dient gleichzeitig als Cosolvens. Geeignet sind hierfür vor allem mit den Ethern mischbare organische Stick-

35 stoffbasen mit einem Schmelzpunkt unterhalb Raumtemperatur und einem Siedepunkt oberhalb der Reaktionstemperatur. Bevorzugte Basen sind aliphatische Amine mit bis zu 15 C-Atomen, insbesondere tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tri-n-propylamin und Tri-n-butylamin, und cycloaliphatische Amine, vor allem Piperidin.

40

Üblicherweise kommen 0,2 bis 1,5 g, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 g, Base je g Lösungsmittel zum Einsatz.

Beispiele für als Katalysator geeignete Palladiumkomplexe sind

45 Tetrakis(tris-o-tolylphosphin)palladium(0), [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]palladium(II)chlorid, [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)chlorid, Bis(triethylphosp-

31

hin)palladium(II)chlorid, Bis(tricyclohexylphosphin)palladium(II)chlorid, Bis(triphenylphosphin)palladium(II)acetat, (2,2'-Bipyridyl)palladium(II)chlorid und insbesondere Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, Bis(acetonitril)palladium(II)chlorid und Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid.

- 10 Beispiel für ein als Cokatalysator besonders geeignete Kupfer(I)salz ist Kupfer(I)iodid.

In der Regel werden 2 bis 15 mol-%, vorzugsweise 5 bis 10 mol-%, Palladiumkomplex und im allgemeinen 2 bis 20 mol-%, bevorzugt

- 15 7 bis 12 mol-%, Kupfersalz, jeweils bezogen auf bromierten Rylenfarbstoff I, eingesetzt.

Das Molverhältnis bromierter Rylenfarbstoff I zu Alkin hängt wiederum von der Anzahl der zu substituierenden Bromatome ab. Im

- 20 allgemeinen verwendet man 1 bis 2 mol, vorzugsweise 1 bis 1,5 mol, Alkin V je mol auszutauschendes Bromatom.

Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 20 bis 140°C, vor allem 40 bis 90°C.

25

Je nach dem eingesetzten Alkin kann die Umsetzung bei Normaldruck oder bei einem Überdruck von üblicherweise bis zu 50 bar durchgeführt werden. Die Arbeitsweise unter Druck ist erforderlich beim Einsatz flüchtiger Alkine.

30

Die Reaktionszeit liegt im allgemeinen bei 3 bis 12 h.

Verfahrenstechnisch geht man in Schritt d3) zweckmäßigerweise so vor, daß man das möglichst wasserfreie Lösungsmittel und die möglichst wasserfreie Base vorlegt, bromierten Rylenfarbstoff I zugeibt, nach mehrfachem Entgasen und Belüften mit trockenem Stickstoff der zu der erhaltenen Lösung bzw. Suspension unter Rühren unter Stickstoff Kupfersalz, Palladiumkomplex und Alkin zugeibt (flüchtige Alkine werden abgewogen in die geschlossene Apparatur eingegast) und 3 bis 12 h auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt.

45

Die Isolierung des Reaktionsprodukts kann wie bei Schritt d1) erfolgen.

32

Rylenfarbstoffe I, die im Rylenkern durch $-NR^3_2$ substituiert sind, können gemäß Schritt d4) der erfindungsgemäßen Verfahren durch Umsetzung der bromierten Rylenfarbstoffe I mit Ammoniak oder einem Amin VI in Gegenwart eines dipolar-aprotischen organischen Lösungsmittels hergestellt werden.

Als dipolar-aprotische Lösungsmittel sind dabei die bereits für Schritt d2) beispielhaft genannten Lösungsmittel geeignet.

- 10 Die Menge Lösungsmittel ist an sich nicht kritisch, üblicherweise kommen 20 bis 100 g, vorzugsweise 40 bis 60 g, Lösungsmittel je g bromierter Rylenfarbstoff I zum Einsatz.

- Das Molverhältnis bromierter Rylenfarbstoff I zu Ammoniak oder
15 Amin VI hängt wiederum von der Anzahl der zu substituierenden Bromatome ab. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 4 mol, bevorzugt 1 bis 1,5 mol, Ammoniak oder Amin VI je mol auszutauschendes Bromatom.

- 20 Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 50 bis 280°C, vor allem 80 bis 160°C.

- Je nach dem eingesetzten Amin VI kann die Umsetzung bei Normaldruck oder bei einem Überdruck von in der Regel bis zu 50 bar
25 durchgeführt werden. Die Arbeitsweise unter Druck ist erforderlich bei Einsatz von Ammoniak oder flüchtigen Aminen VI.

- In der Regel haben die erfindungsgemäß erhaltenen substituierten Rylenfarbstoffe I bereits einen so hohen Wertgehalt ($> 95\%$), daß
30 auf eine weitere Reinigung verzichtet werden kann. Analysenreine Produkte können durch Umkristallisation aus aromatischen Lösungsmitteln, wie Toluol und Xylol, oder halogenierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Methylenchlorid und Chloroform bzw. Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol, oder durch
35 Filtration einer Lösung der Produkte in diesen Lösungsmitteln über Kieselgel und anschließendes Einengen hergestellt werden.

- Die erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffe I eignen sich hervorragend zur homogenen Einfärbung von hochmolekularen organischen und an-
40 organischen Materialien, insbesondere z.B. von Kunststoffen, vor allem von thermoplastischen Kunststoffen, Lacken und Druckfarben sowie oxidischen Schichtsystemen.

- Außerdem eignen sie sich als Dispergierhilfsmittel, Pigmentaddi-
45 tive für organische Pigmente und Zwischenprodukte für die Herstellung von Pigmentadditiven, zur Herstellung farbiger oder im nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbie-

33

render wäßriger Polymerisatdispersionen und als Photoleiter in der Elektrophotographie.

Beispiele

5

Herstellung von erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffen der Formeln I', I'' und I'''

a1) Herstellung von Rylenanthraminen III'

10

Beispiele 1 bis 5

15

Eine Mischung aus x_1 g (9,0 mmol) peri-Bromrylen-3,4-dicarbonsäureimid II', 1,8 g (8,0 mmol) 1-Aminoanthrachinon, 60 mg (0,27 mmol) Palladium(II)acetat, 0,39 g (0,71 mmol) Bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether und a_1 l wasserfreiem Toluol wurde unter Stickstoff mit 0,96 g (10,0 mmol) Natrium-tert.-butanolat versetzt und dann auf 80°C erhitzt. Nach t_2 h wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

20

Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, zunächst mit 250 ml Toluol, dann mit 500 ml Ethanol und abschließend mit heißem Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet.

25

Weitere Einzelheiten zu den Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

30

35

40

45

Tabelle 1

Bsp.	x ₁ [g]	peri-Bromrylen-3,4-dicarbon-säureimid II'	a ₁ [1]	t ₁ [h]	Ausbeute [g]/[%]	Aussehen	Smp. [°C]
1	5,0	9-Brom-N-(2,6-diisopropyl-phenyl)-perylene-3,4-dicarbon-säureimid	0,7	14	5,7/90	gold-schwarz, amorph	>350
2	6,2	11-Brom-N-dodecylterrylen-3,4-dicarbon-säureimid	1,0	24	6,4/85	schwarzvio- lett, amorph	>350
3	5,7	11-Brom-N-(4-methoxyphenyl)-terry- len-3,4-dicarbon-säureimid	1,0	24	6,3/90	schwarzvio- lett, amorph	>350
4	6,2	11-Brom-N-(2,6-diisopropylphenyl)-terry- len-3,4-dicarbon-säureimid	1,0	24	6,8/91	schwarzvio- lett, mikro- kristallin	>350
5	7,3	13-Brom-N-(2,6-diisopropylphenyl)-quater- rylen-3,4-dicarbon-säureimid	1,5	40	6,8/80	grün-schwarz, kristallin	>350

Analytische Daten zu Beispiel 1:

5 N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-[N'-1-(aminoanthrachinonyl)]perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 82,0/81,9; H: 4,9/4,9; N: 4,0/3,9; O: 9,1/9,0;

Masse (FD, 8kV): m/z = 702,2 (M⁺, 100%);

10 IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1697, 1662, 1629, 1592, 1563;

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 530 (28400).

Analytische Daten zu Beispiel 2:

15 N-Dodecyl-9-[N'-1-(aminoanthrachinonyl)]perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81,1/81,0; H: 6,0/5,9; N: 3,9/4,0; O: 9,0/9,1;

20 Masse (FD, 8kV): m/z = 710,3 (M⁺, 100%).

Analytische Daten zu Beispiel 3:

25 N-(4-Methoxyphenyl)-9-[N'-1-(aminoanthrachinonyl)]perylene-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 79,6/79,6; H: 3,7/3,6; N: 4,3/4,4; O: 12,3/12,3;

30 Masse (FD, 8kV): m/z = 648,2 (M⁺, 100%).

Analytische Daten zu Beispiel 4:

35 N-(2,6-Diisopropylphenyl)-11-[N'-1-(aminoanthrachinonyl)]terrylen-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 84,2/84,0; H: 4,6/4,8; N: 3,4/3,6; O: 7,7/7,5;

Masse (FD, 8kV): m/z = 826,3 (M⁺, 100%).

40 Analytische Daten zu Beispiel 5:

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-13-[N'-1-(aminoanthrachinonyl)]quatterrylen-3,4-dicarbonsäureimid:

45 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 85,9/86,0; H: 4,5/4,3; N: 3,0/3,2; O: 6,7/6,4;

36

Masse (FD, 8kV): $m/z = 950,3$ (M^+ , 100%).

a2) Herstellung von Rylenanthraminen III''

5 Beispiele 6 bis 11

Eine Mischung aus x_2 g (9,0 mmol) peri-Bromrylen-3,4-dicarbonsäureimid II', 0,95 g (4,0 mmol) 1, 5-Diaminoanthrachinon, 60 mg (0,27 mmol) Palladium(II)acetat, 10 0,39 g (0,71 mmol) Bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether und a_2 1 wasserfreiem Toluol wurde unter Stickstoff mit 0,96 g (10,0 mmol) Natrium-tert.-butanolat versetzt und dann auf 80°C erhitzt. Nach t_1 h wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

15 Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, zunächst mit 250 ml Toluol, dann mit 500 ml Ethanol und abschließend mit heißem Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet.

20 Weitere Einzelheiten zu den Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Ausbeute ist dabei auf II'' bezogen.

25

30

35

40

45

Tabelle 2

Bsp.	x ₂ [g]	peri-Bromrylen-3,4-dicarbon-säureimid II'	a ₂ [l]	t ₂ [h]	Ausbeute [g]/[%]	Aussehen	Smp. [°C]
6	4,0	4-Brom-N-(2,6-diisopropyl-phenyl)-naphthalin-1,8-dicarbon-säureimid	0,4	24	4,0/94	dunkelbraun, amorph	245
7	5,0	9-Brom-N-(2,6-diisopropyl-phenyl)-perylene-3,4-dicarbon-säureimid	0,5	18	5,0/92	schwarzviolet, mikro-kristallin	290
8	6,2	11-Brom-N-dodecylterrylen-3,4-dicarbon-säureimid	1,0	24	5,5/84	schwarz, amorph	>350
9	5,7	11-Brom-N-(4-methoxyphenyl)-terrylen-3,4-dicarbon-säureimid	1,0	24	5,2/86	schwarzviolet, amorph	>350
10	6,2	11-Brom-N-(2,6-diisopropylphenyl)-terrylen-3,4-dicarbon-säureimid	1,0	30	6,1/93	schwarzviolet, amorph	>350
11	7,3	13-Brom-N-(2,6-diisopropylphenyl)-quater-rylen-3,4-dicarbon-säureimid	2,0	40	6,7/88	schwarz, mikro-kristallin	>350

Analytische Daten zu Beispiel 6:

5 N,N'-Bis[4-(N'-(2,6-diisopropyl-phenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

10 C: 78,5/78,7; H: 5,5/5,3; N: 5,9/5,8; O: 10,1/10,0;
Masse (FD, 8kV): m/z = 948,4 (M⁺, 100%);
IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1706, 1668, 1629, 1571;
UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 426 (18400), 531 (13200).

Analytische Daten zu Beispiel 7:

15 N,N'-Bis[9-(N'-(2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

20 C: 82,3/82,0; H: 5,1/5,3; N: 4,7/4,7; O: 8,0/8,0;
Masse (FD, 8kV): m/z = 1196,5 (M⁺, 100%);
IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1702, 1662, 1627, 1594, 1565;
UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 556 (27100).

25 Analytische Daten zu Beispiel 8:

N,N'-Bis[9-(N'-dodecylperylene-3,4-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon:

30 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81,2/81,0; H: 6,3/6,3; N: 4,6/4,7; O: 7,9/7,9;
Masse (FD, 8kV): m/z = 1212,6 (M⁺, 100%).

Analytische Daten zu Beispiel 9:

35 N,N'-Bis[9-(N'-(4-methoxyphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

40 C: 79,4/79,5; H: 3,7/3,5; N: 5,1/5,0; O: 11,8/11,9;
Masse (FD, 8kV): m/z = 1088,3 (M⁺, 100%).

Analytische Daten zu Beispiel 10:

45 N,N'-Bis[11-(N'-(2,6-diisopropylphenyl)terrylen-3,4-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon:

39

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 84,7/84,5; H: 4,7/4,8; N: 3,9/3,9; O: 6,6/6,7;

Masse (FD, 8kV): m/z = 1444,5 (M⁺, 100%);

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1700, 1669, 1635, 1565.

5

Analytische Daten zu Beispiel 11:

N,N'-Bis[13-(N'-(2,6-diisopropylphenyl)quaterrylen-3,4-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon:

10

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 86,5/86,5; H: 4,5/4,3; N: 3,3/3,4; O: 5,7/5,7;

Masse (FD, 8kV): m/z = 1692,6 (M⁺, 100%);

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1708, 1666, 1627, 1566.

15

a3) Herstellung von Rylenanthraminen III'''

Beispiel 12

20

Teilschritt a'):

Eine Mischung aus 3,3 g (7,5 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (II'), 2,4 g (10,0 mmol) 1,5-Diaminoanthrachinon, 60 mg (0,27 mmol)

25

Palladium(II)acetat, 0,39 g (0,71 mmol) Bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether und 500 ml wasserfreiem Toluol wurde unter Stickstoff mit 0,77 g (8,0 mmol) Natrium-tert.-butanolat versetzt und dann auf 80°C erhitzt. Nach 20 h wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

30

Das Rohprodukt wurde abfiltriert, zunächst mit 100 ml Toluol, dann mit 300 ml Ethanol und abschließend mit heißem Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform als Eluens wurde reines N-[4-(N'-(2,6-Diisopropylphenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon erhalten.

35

Teilschritt a''):

40

Eine Mischung aus 5,0 g (9,0 mmol) 9-Brom-N-(2,6-diisopropylphenyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (II''', 4,5 g (7,5 mmol) N-[4-(N'-(2,6-Diisopropylphenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon, 60 mg (0,27 mmol)

45

Palladium(II)acetat, 0,39 g (0,71 mmol) Bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether und 1 l wasserfreiem Toluol wurde unter Stickstoff mit 0,96 g (10,0 mmol) Natrium-tert.-butanolat

40

versetzt und dann auf 80°C erhitzt. Nach 24 h wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

- 5 Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, zunächst mit 150 ml Toluol, dann mit 500 ml Ethanol und abschließend mit heißem Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet.

- 10 Es wurden 5,6 g Rylenanthramin III''' erhalten, was einer Ausbeute von 52%, bezogen auf 1,5-Diaminoanthrachinon, entspricht.

Analytische Daten zu Beispiel 12:

- 15 N-[4-(N''(2,6-Diisopropylphenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)yl-N'-[9-(N'''-(2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon:

- 20 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):
C: 80,6/80,4; H: 5,3/5,4; N: 5,2/5,4; O: 8,9/8,7;
Masse (FD, 8kV): m/z = 1073,3 (M⁺, 100%);
IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1704, 1669, 1631, 1568;
UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} = 433, 561.

- 25 b) Herstellung von unsubstituierten Rylenfarbstoffen I', I'' und I'''

Beispiele 13 bis 24

- 30 Eine Mischung aus 15,0 g (133 mmol) Kalium-tert.-butanolat, 20,0 g (131 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und 200 ml Diethylenglykoldiethylether wurde 1 h unter Stickstoff bei 120°C gerührt. Nach Zugabe von x₃ g (10,0 mmol) Rylenanthramin III', III'' bzw. III''', suspendiert in 100 ml wasserfreiem
35 N-Methylpyrrolidon, wurde die Mischung auf T₃°C erhitzt und t₃h bei dieser Temperatur gehalten.

- 40 Nach Abkühlen auf 50°C und Zugabe von 300 ml Methanol wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wurde soviel 50 gew.-%ige Essigsäure zugegeben, daß sich ein pH-Wert von 6 einstellte. Das Rohprodukt wurde abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum neutralen Ablauf gewaschen, bei 100°C im Vakuum getrocknet und anschließend durch Soxhlett-Extraktion mit Tetrahydrofuran aufgereinigt.

45

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Bsp.	x ₃ [g]	Rylenanthrachinon- imid III aus Bsp.	T ₃ [°C]	t ₃ [h]	Ausbeute [g]/[%]	Aussehen	Smp. [°C]
13	7,0	1	130	2	6,4/92	blaugrün, amorph	>350
14	8,4	2	140	12	6,8/82	violettschwarz, amorph	>350
15	7,7	3	140	6	6,0/78	schwarz, amorph	>350
16	8,3	4	140	8	6,9/84	blauschwarz, amorph	>350
17	9,5	5	130	6	6,1/64	schwarz, amorph	>350
18	9,5	6	125	12	6,8/72	grün, amorph	>350
19	12,0	7	130	24	6,3/53	violettschwarz, amorph	>350
20	14,6	8	160	40	9,2/63	schwarz, amorph	>350
21	13,3	9	160	12	7,6/57	schwarz, amorph	>350
22	14,5	10	160	12	9,8/68	schwarz, amorph	>350
23	16,9	11	160	48	8,8/52	schwarz, amorph	>350
24	10,7	12	140	36	6,4/60	blauschwarz, amorph	>350

Analytische Daten zu Beispiel 13:

5 Cyclodehydrierungsprodukt aus N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-9-[N'-1-(aminoanthrachinonyl)]perylene-3,4-dicarbon-säureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 82,3/82,1; H: 4,6/4,8; N: 4,0/4,0; O: 9,1/9,0;

10 Masse (FD, 8kV): m/z = 700,2 (M⁺, 100%);

UV/VIS (1,2,4-Trichlorbenzol): λ_{\max} (ϵ) = 601 (23200),
800 (22000).

15 Analytische Daten zu Beispiel 14:

Cyclodehydrierungsprodukt aus N-Dodecyl-9-[N'-1-(aminoanthra-chinonyl)]perylene-3,4-dicarbon-säureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

20 C: 81,3/81,3; H: 5,7/5,8; N: 4,0/3,9; O: 9,0/8,9;

Masse (FD, 8kV): m/z = 708,3 (M⁺, 100%);

UV/VIS (1,2,4-Trichlorbenzol): λ_{\max} (ϵ) = 602 (23100),
802 (22000).

25 Analytische Daten zu Beispiel 15:

Cyclodehydrierungsprodukt aus N-(4-Methoxy-phenyl)-9-[N'-1-(aminoanthrachinonyl)]perylene-3,4-dicarbon-säureimid:

30

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 79,9/79,8; H: 3,4/3,4; N: 4,3/4,4; O: 12,4/12,3;

Masse (FD, 8kV): m/z = 646,2 (M⁺, 100%);

35 UV/VIS (1,2,4-Trichlorbenzol): λ_{\max} (ϵ) = 602 (23100),
801 (21900).

Analytische Daten zu Beispiel 16:

40 Cyclodehydrierungsprodukt aus N-(2,6-Diisopropyl-phenyl)-11-[N'-1-(aminoanthrachinonyl)]terrylen-3,4-dicarbon-säureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 84,5/84,7; H: 4,4/4,4; N: 3,4/3,2; O: 7,8/7,6;

45 Masse (FD, 8kV): m/z = 824,9 (M⁺, 100%).

43

Analytische Daten zu Beispiel 17:

Cyclodehydrierungsprodukt aus N-(2,6-Diisopropylphenyl)-13-[N'-1-(aminoanthrachinonyl)]quaterrylen-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 86,1/86,0; H: 4,3/4,4; N: 3,0/3,2; O: 6,7/6,4;

Masse (FD, 8kV): m/z = 948,3 (M⁺, 100 %).

Analytische Daten zu Beispiel 18:

Cyclodehydrierungsprodukt aus N,N'-Bis[4-(N'-(2,6-diisopropylphenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 78,8/78,5; H: 5,1/5,3; N: 5,9/5,9; O: 10,2/10,2;

Masse (FD, 8kV): m/z = 944,4 (M⁺, 100%);

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1697, 1654, 1621;

UV/VIS (1,2,4-Trichlorbenzol): λ_{\max} (ϵ) = 440 (15800),
735 (16000), 778 (15900).

Analytische Daten zu Beispiel 19:

Cyclodehydrierungsprodukt aus N,N'-Bis[9-(N'-(2,6-diisopropylphenyl)perrylen-3,4-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 82,5/82,2; H: 4,7/4,8; N: 4,7/4,7; O: 8,0/7,8;

Masse (FD, 8kV): m/z = 1192,4 (M⁺, 100%).

Analytische Daten zu Beispiel 20:

Cyclodehydrierungsprodukt aus N,N'-Bis[9-(N'-dodecylperrylen-3,4-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81,4/81,4; H: 6,0/5,9; N: 4,6/4,5; O: 7,9/8,0;

Masse (FD, 8kV): m/z = 1208,6 (M⁺, 100%).

44

Analytische Daten zu Beispiel 21:

Cyclodehydrierungsprodukt aus N,N'-Bis[9-(N''-(4-methoxyphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 79,7/79,6; H: 3,3/3,4; N: 5,2/5,0; O: 11,8/11,9;

Masse (FD, 8kV): m/z = 1084,3 (M⁺, 100%).

Analytische Daten zu Beispiel 22:

Cyclodehydrierungsprodukt aus N,N'-Bis[11-(N''-(2,6-diisopropylphenyl)terrylen-3,4-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 85,0/85,1; H: 4,5/4,3; N: 3,9/3,9; O: 6,7/6,7;

Masse (FD, 8kV): m/z = 1445,7 (M⁺, 100%).

Analytische Daten zu Beispiel 23:

Cyclodehydrierungsprodukt aus N,N'-Bis[13-(N''-(2,6-diisopropylphenyl)quaterrylen-3,4-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 86,7/86,6; H: 4,3/4,3; N: 3,3/3,3; O: 5,7/5,7;

Masse (FD, 8kV): m/z = 1688,6 (M⁺, 100%).

Analytische Daten zu Beispiel 24:

Cyclodehydrierungsprodukt aus N-[4-(N''(2,6-diisopropylphenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)yl-N'-[9-(N'''-(2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid)yl]-1,5-diaminoanthrachinon:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 80,9/80,8; H: 4,9/5,0; N: 5,2/5,3; O: 9,0/8,8;

Masse (FD, 8kV): m/z = 1068,4 (M⁺, 100%).

45

c) Herstellung von bromierten Rylenfarbstoffen I' und I''

Beispiele 25 und 26

5

x_4 g (10 mmol) des unsubstituierten Rylenfarbstoffs I' bzw. I'' wurden 30 min in 0,5 l Chlorbenzol suspendiert. Nach Zugabe von 0,1 g (0,4 mmol) Iod und y_4 g (b_4 mol) Brom wurde die Mischung unter Lichtausschluß 16 h bei 50°C gerührt.

10

Nach Beendigung der Reaktion wurde überschüssiges Brom durch Hindurchleiten eines kräftigen Stickstoffstroms aus dem Reaktionsansatz entfernt. Nach Verdünnen der Mischung mit 1 l Methanol wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, zunächst mit 0,5 l Methanol und dann mit Wasser bis zum neutralen Ablauf gewaschen und bei 120°C im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch eine Säulenfiltration an Kieselgel mit Chloroform als Eluens gereinigt.

15

20

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Der Bromierungsgrad wird dabei durch die Zahl m der Bromatome je Molekül Rylenfarbstoff angegeben.

25

30

35

40

45

Tabelle 4

Bsp.	x ₄ [g]	Rylenfarbstoff I aus Bsp.	y ₄ [g]	b ₄ [mol]	m	Ausbeute [g]/[%]	Aussehen	Smp. [°C]
25	7,0	13	10,0	0,10	2	7,6/89	blaugrün, amorph	>350
26	11,9	19	16,0	0,10	4	9,7/64	violettschwarz, amorph	>350

47

Analytische Daten zu Beispiel 25:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

- 5 C: 67,2/67,1; H: 3,5/3,6; N: 3,3/3,1; O: 7,5/7,3;
Br: 18,6/18,9;
Masse (FD, 8kV): m/z = 856,1 (M⁺, 100%).

Analytische Daten zu Beispiel 26:

10

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

- C: 65,3/65,1; H: 3,5/3,5; N: 3,7/3,5; O: 6,4/6,5;
Br: 21,2/21,5;
Masse (FD, 8kV): m/z = 1504,1 (M⁺, 100%).

15

- d1) Herstellung eines dicyanosubstituierten Rylensfarbstoffs I'

Beispiel 27

20

8,58 g (10 mmol) des zweifach bromierten Rylensfarbstoffs I' aus Beispiel 25 und 3,00 g (36 mmol) Kupfer(I)cyanid wurden 30 min unter Stickstoff in 0,2 l Sulfolan suspendiert. Die Mischung wurde dann 2 h auf 285°C erhitzt.

25

Nach Beendigung der Reaktion und Zugabe von 0,5 l Methanol wurde der Niederschlag abgetrennt. Der Rückstand wurde mit 15 g Eisen(III)chlorid-Hexahydrat, 150 ml Wasser und 36 ml konz. Salzsäure 1 h auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 120°C getrocknet.

30

Es wurden 7,23 g des Rylensfarbstoffs I' als violetteres Pulver erhalten. Das Rohprodukt wurde zur Abtrennung von unlöslichen Bestandteilen durch eine Säulenfiltration an Kieselgel mit Chloroform als Eluens gereinigt.

35

Analytische Daten zu Beispiel 27:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

40

- C: 78,0/77,9; H: 4,0/4,1; N: 7,5/7,4; O: 8,5/8,5;
Masse (FD, 8kV): m/z = 750,2 (M⁺, 100%).

45

48

d2) Herstellung eines dihexinylsubstituierten Rylenfarbstoffs I'

Beispiel 28

5 4,29 g (5 mmol) des zweifach bromierten Rylenfarbstoffs I' aus Beispiel 25 wurden im Stickstoffgegenstrom unter Rühren in eine Mischung aus 200 ml frisch destilliertem Piperidin und 200 ml Tetrahydrofuran eingetragen. Nach aufeinanderfolgender Zugabe von 90 mg (0,46 mmol) Kupfer(I)iodid, 450 mg
10 (0,38 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 1,016 g (12 mmol) 1-Hexin wurde die Mischung 10 h unter Stickstoff auf 80°C erhitzt.

15 Die erhaltene schwarz gefärbte Reaktionsmischung wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur unter Rühren in 1,2 l halbkonzentrierte Salzsäure eingetragen. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde zunächst mit 0,5 l halbkonzentrierter Salzsäure gewaschen, dann mit Wasser neutral gewaschen und bei 100°C im
20 Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluens gereinigt.

Es wurden 2,19 g des Rylenfarbstoffs I' in Form eines schwarz-violetten Pulvers erhalten, was einer Ausbeute von 51% entspricht.

25

Analytische Daten zu Beispiel 28:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 83.7/83.4; H: 5.62/5.75; N: 3.25/3.33; O: 7.43/7.52;

30 Masse (FD, 8kV): m/z = 860,4 (M⁺, 100%).

d3) Herstellung von phoxysubstituierten Rylenfarbstoffen I', I'' und I'''

35 Beispiele 29 und 30

Eine Mischung aus x₅ g (10 mmol) des bromierten Rylenfarbstoffs I, y₅ g (b₅ mmol) tert.-Octylphenol, z₅ g (c₅ mmol) Kaliumcarbonat und 300 ml N-Methylpyrrolidon wurde unter Rühren unter Stickstoff t₅ h auf 85°C erhitzt.

40

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von 500 ml Methanol wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Wasser bis zum neutralen Ablauf gewaschen und anschließend bei 80°C im
45 Vakuum getrocknet. Zur Abtrennung von unlöslichen Bestandtei-

49

len wurde eine Säulenfiltration an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens durchgeführt.

5 Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. m gibt dabei die Anzahl der Phenoxysubstituenten je Molekül Rylensfarbstoff an.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 5

Bsp.	x ₅ [g]	bromierter Rylene- farbstoff I aus Bsp.	y ₅ [g] b ₅ [mmol]	z ₅ [g] c ₅ [mmol]	t ₅ [h]	m	Ausbeute [g]/[%]	Aussehen	Smp. [°C]
29	8,6	25	4,5 22	3,3 24	8	2	9,1/82	violett- schwarz, amorph	>350
30	15,1	26	9,1 44	6,6 48	16	4	14,1/70	schwarz, amorph	>350

Analytische Daten zu Beispiel 30:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

5 C: 67,2/67,1; H: 3,5/3,6; N: 3,3/3,1; O: 7,5/7,3;

Br: 18,6/18,9;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 856,1$ (M^+ , 100%).

Analytische Daten zu Beispiel 31:

10

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 65,3/65,1; H: 3,5/3,5; N: 3,7/3,5; O: 6,4/6,5;

Br: 21,2/21,5;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 1504,1$ (M^+ , 100%).

15

20

25

30

35

40

45

Rylenfarbstoffe

Zusammenfassung

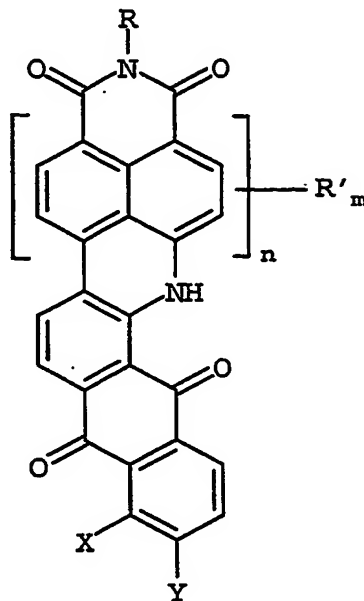
5

Rylenfarbstoffe der allgemeinen Formel I

10

15

20



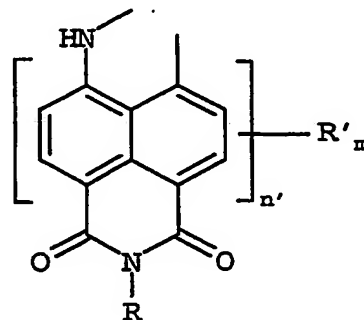
I

mit folgender Bedeutung der Variablen:

25

- R Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl;
 R' Brom; Cyano; -NR₃₂; gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio; gegebenenfalls substituiertes C₃-C₁₈-Alk-1-ynyl;
 X, Y beide Wasserstoff oder zusammen einen Rest der Formel Ia

35



Ia

40

- n 2, 3, 4 oder zusätzlich 1, wenn X und Y einen Rest der Formel Ia bedeuten;
 n' 1 bis 4;
 m 0 bis 6.